

2. 粉粒体の基本物性

2. 1 粒子径

粒子の大きさを**粒度**(particle size)という。粒度の基準として、たとえば長さや体積などが考えられる。とくに前者を用いる場合は、**粒子径**または**粒径**(particle diameter)と呼ばれる。粒子径に関わらず、たんに「径」と言えば、それは直径を指す。粒子径は、粒子形状が球の場合に限り、一義的に決まる。立方体の場合は、対角線の長さが一辺の長さとは異なる。いびつな単一粒子の粒子径には、何らかの基準に基づいて定義された**代表粒子径**(characteristic particle diameter)を用いる。主な代表粒子径には、単一粒子の幾何学的形状に基づく**三軸径**(diameter of the three dimensions)、**相当径**(equivalent diameter)、**定方向径**(unidirectional particle diameter)に加えて、粒子群の取り扱いにはなるが、実用的なふるい目開き径 D_p 、**ストークス径**(Stokes diameter) D_{St} がある。

三軸径は、いびつな粒子を外接直方体に置き換える。置換した直方体の**長径** l 、**短径** b 、**厚み** t の各寸法が代表粒子径となる。相当径は、いびつな粒子をそれと同じ体積 V_p 、表面積 S_p 、終末沈降速度 u_t を持つ球に置換する。置換した球の寸法が代表粒子径であり、それぞれ**等体積球相当径**(equivalent volume diameter) D_V 、**等表面積球相当径**(equivalent surface diameter) D_S 、**ストークス径**(Stokes diameter) D_{St} という。そのほか、いびつな粒子と同じ投影面積を持つ円に置き換え、その直径を代表粒子径とする**ヘイウッド径**(Heywood diameter) D_H がある。

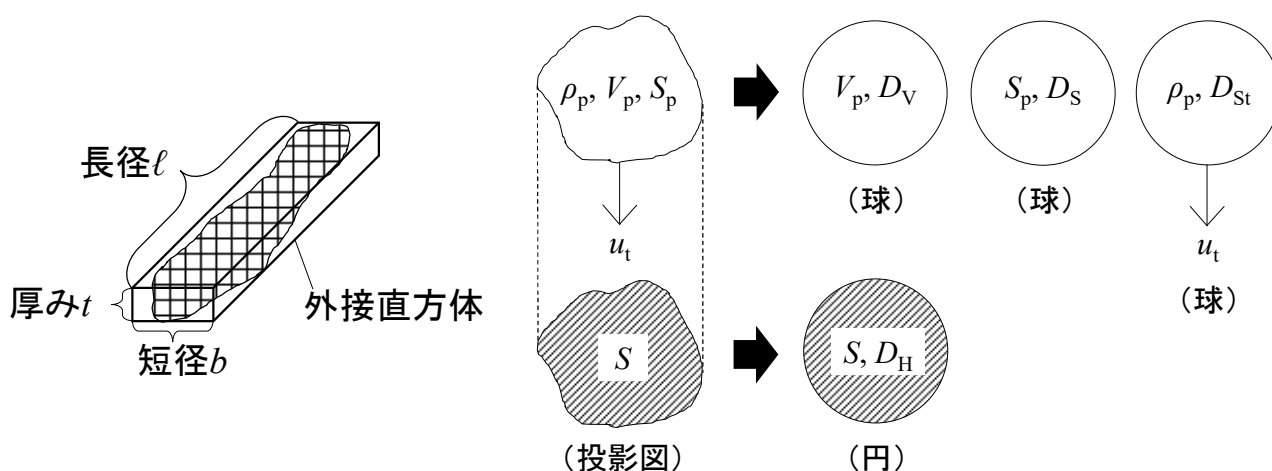


図 2. 1. 1 三軸径(左)と相当径(右)の定義

等体積球相当径は、次式のようにして導かれる。

$$V_p = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{D_V}{2} \right)^3 \quad \cdots(2.1.1)$$

$$D_V = \sqrt[3]{\frac{6V_p}{\pi}} \quad \cdots(2.1.2)$$

同様にして、等表面積球相当径は次式となる。

$$D_S = \sqrt{\frac{S_p}{\pi}} \quad \dots(2.1.3)$$

ストークス径は、自由沈降粒子の運動方程式を解いて、次式で与えられる。

$$D_{St} = \sqrt{\frac{18\mu u_t}{g(\rho_p - \rho)}} \quad \dots(2.1.4)$$

ただし、 g は重力加速度[m/s²]、 u_t は終末速度[m/s]、 ρ は液密度[kg/m³]、 ρ_p は粒子密度[kg/m³]、 μ は液粘度[Pa・s]。

定方向径は、粒子投影像を顕微鏡観察することで解析する。フェレー径(Feret diameter) D_F は、投影した粒子を定方向の二本の平行線で挟み、その垂線の長さで定義される。マーチン径(Martin diameter) D_M は、粒子の投影面積を二等分する線分の長さで定義される。クルムバイン径(Krummbein diameter) D_K は、投影した粒子像の最大長さで定義される。これらの代表径は、すべて同一方向の寸法で定義される。

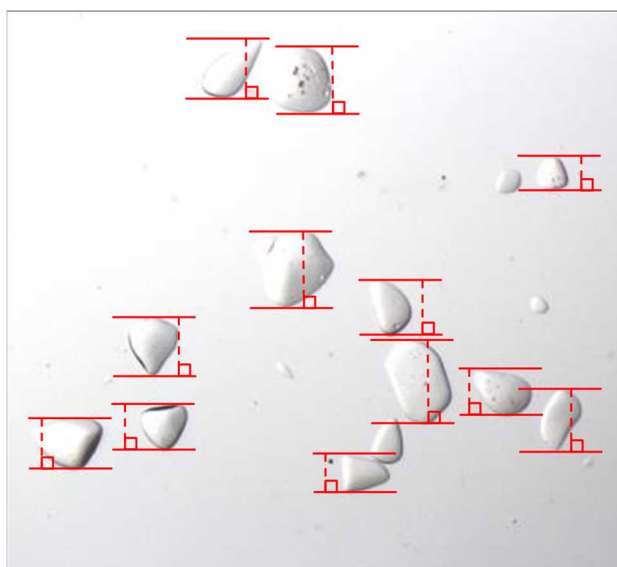


図 2.1.2 フェレー径の採寸例



図 2.1.3 マーチン径の採寸例

(図中の破線部がそれぞれの代表寸法を表す。フェレー径の平行線の向きやマーチン径の採寸の向きは任意だが、すべて同じ向きに統一する。マーチン径は、境界の両側で投影面積が同じになるように定める。クルムバイン径は、同じ向きに統一した上で、最大寸法の箇所を採寸する。)

表 2.1.1 主な代表粒子径 [文献 1]

分類	名称	記号	定義
三軸径	長径	ℓ	外接直方体の長軸寸法
	短径	b	外接直方体の短軸寸法
	厚み	t	外接直方体の厚み
相当径	等体積球相当径	D_V	いびつな粒子と等しい体積をもつ球の直径
	等表面積球相当径	D_S	いびつな粒子と等しい表面積をもつ球の直径
	ヘイウッド径	D_H	いびつな粒子と等しい投影面積をもつ円の直径
	ストークス径**	D_{St}	いびつな粒子と等しい沈降速度をもつ球の直径
定方向径	フェレー径	D_F	投影粒子を定方向の二本の平行線で挟んでできる垂線の長さ
	マーチン径	D_M	粒子の投影面積を二等分する定方向の線分の長さ
	クルムバイン径	D_K	投影した粒子像の定方向の最大長さ(定方向最大径ともいう。)

有効径*	ふるい目開き径	D_p	ふるいの目開きで定義される寸法
	(ストークス径)**	(D_{St})	いびつな粒子と等しい沈降速度をもつ球の直径

*粒子群に対する定義であるが、実用的(測定が便利)であるため、単一粒子径の分類表と一緒に記載している成書が多い。

**粒子群に対する定義であることから、相当径の代わりに有効径として分類している成書もある。【文献 2】

【計算例】代表粒子径

体積 $100 \mu\text{m}^3$ 、表面積 $100 \mu\text{m}^2$ のいびつな粒子の①等体積球相当径 D_v [μm]、②等表面積球相当径 D_s [μm]、③ヘイウッド径 D_H [μm]、④ストークス径 D_{St} [μm]を求めよ。ただし、粒子の投影面積 $25 \mu\text{m}^2$ 、水中における終末速度 $28.0 \mu\text{m/s}$ 、粒子密度 2650 kg/m^3 、水の密度 1000 kg/m^3 、水の粘度 $1.00 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、重力加速度 9.81 m/s^2 とする。(① $5.76 \mu\text{m}$, ② $5.64 \mu\text{m}$, ③ $5.64 \mu\text{m}$, ④ $5.58 \mu\text{m}$)

①実粒子と球粒子の体積を等置すると $V_p=(4/3)\pi(D_v/2)^3=\pi D_v^3/6$

$$D_v=(6V_p/\pi)^{1/3}=[(6/\pi)(100)]^{1/3}=5.7588 \mu\text{m} \doteq \boxed{5.76 \mu\text{m}}$$

②実粒子と球粒子の表面積を等置すると $S_p=4\pi(D_s/2)^2=\pi D_s^2$

$$D_s=(S_p/\pi)^{1/2}=(100/\pi)^{1/2}=5.6418 \mu\text{m} \doteq \boxed{5.64 \mu\text{m}}$$

③実粒子と球粒子の投影面積を等置すると $A_p=\pi(D_H/2)^2$

$$D_H=(4A_p/\pi)^{1/2}=[(4/\pi)(25)]^{1/2}=5.6418 \mu\text{m} \doteq \boxed{5.64 \mu\text{m}}$$

④ $D_{St}=[18\mu\eta/\{g(\rho_p-\rho)\}]^{1/2}=[(18)(1.00\times 10^{-3})(28.0\times 10^{-6})/\{(9.81)(2650-1000)\}]^{1/2}=5.5800\times 10^{-6} \text{ m} \doteq \boxed{5.58 \mu\text{m}}$

【問題】代表粒子径

- 一辺 $10 \mu\text{m}$ の立方体粒子の①等体積球相当径 D_v [μm]、②等表面積球相当径 D_s [μm]、③ヘイウッド径 D_H [μm]、④ストークス径 D_{St} [μm]を求めよ。ただし、粒子の投影像は正方形、水中における終末速度 $120 \mu\text{m/s}$ 、粒子密度 2650 kg/m^3 、水の密度 1000 kg/m^3 、水の粘度 $1.00 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、重力加速度 9.81 m/s^2 とする。(① $12.4 \mu\text{m}$, ② $13.8 \mu\text{m}$, ③ $11.3 \mu\text{m}$, ④ $11.6 \mu\text{m}$)
- 直径 $10 \mu\text{m}$ 、高さ $10 \mu\text{m}$ の円柱粒子の①等体積球相当径 D_v [μm]、②等表面積球相当径 D_s [μm]、③ヘイウッド径 D_H [μm]、④ストークス径 D_{St} [μm]を求めよ。ただし、粒子の投影像は正方形、水中における終末速度 $110 \mu\text{m/s}$ 、粒子密度 2650 kg/m^3 、水の密度 1000 kg/m^3 、水の粘度 $1.00 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、重力加速度 9.81 m/s^2 とする。(① $11.4 \mu\text{m}$, ② $12.2 \mu\text{m}$, ③ $11.3 \mu\text{m}$, ④ $11.1 \mu\text{m}$)
- 縦 $1 \mu\text{m}$ 、横 $1 \mu\text{m}$ 、高さ $10 \mu\text{m}$ の直方体粒子の①等体積球相当径 D_v [μm]、②等表面積球相当径 D_s [μm]、③ヘイウッド径 D_H [μm]、④ストークス径 D_{St} [μm]を求めよ。ただし、粒子の投影像は長方形、水中における終末速度 $4.80 \mu\text{m/s}$ 、粒子密度 2650 kg/m^3 、水の密度 1000 kg/m^3 、水の粘度 $1.00 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、重力加速度 9.81 m/s^2 とする。(① $2.67 \mu\text{m}$, ② $3.66 \mu\text{m}$, ③ $3.57 \mu\text{m}$, ④ $2.31 \mu\text{m}$)

2. 2 粒子形状

2.2.1 形状係数

形状係数(shape factor)は、粒子形状の数値化に用いる。いびつな単一粒子の表面積 S_p [m^2]は自身の粒子径の2乗に比例し、体積 V_p [m^3]と質量 W_p [kg]は粒子径の3乗に比例する。これらの比例関係は、次の一般式で表される。

$$S_p = \phi D_p^2 \quad \cdots(2.2.1.1)$$

$$V_p = \phi_v D_p^3 \quad \cdots(2.2.1.2)$$

$$W_p = \phi_v \rho_p D_p^3 \quad \cdots(2.2.1.3)$$

ただし、 ϕ_s は表面積形状係数[-]、 ϕ_v は体積形状係数[-]。

粒子群の場合は、上の3式の右辺に粒子数 N [-]を乗じて、左辺を総表面積、総体積、総重量とみなすことで対応できる。あるいは、粒子数 N の概算に用いることもできる。

体積基準と質量基準の比表面積 S_V [m^2/m^3]と S_W [m^2/kg]は、それぞれ上式を用いて以下のように表される。

$$S_V = \frac{S_p}{V_p} = \frac{\phi_s D_p^2}{\phi_v D_p^3} = \frac{\phi}{D_{PS}} \quad \left[\phi \equiv \frac{\phi_s}{\phi_v} \right] \quad \cdots(2.2.1.4)$$

$$S_W = \frac{S_p}{W_p} = \frac{\phi_s D_p^2}{\phi_v \rho_p D_p^3} = \frac{\phi}{\rho_p D_{PS}} \quad \cdots(2.2.1.5)$$

ただし、 D_{PS} は比表面積径[m]、 ϕ_l は比表面積形状係数[-]。

球粒子の表面積形状係数 ϕ_s は、一般式 S_p と球の表面積を等置して求められる。

$$\phi_s D_p^2 = 4\pi \left(\frac{D_p}{2} \right)^2 \quad \cdots(2.2.1.6)$$

$$\boxed{\phi_s = \pi} \quad \cdots(2.2.1.7)$$

球粒子の体積形状係数 ϕ_v は、一般式 V_p と球の体積を等置して求められる。

$$\phi_v D_p^3 = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{D_p}{2} \right)^3 \quad \cdots(2.2.1.8)$$

$$\boxed{\phi_v = \frac{\pi}{6}} \quad \cdots(2.2.1.9)$$

球粒子の比表面積形状係数 ϕ_l は、形状係数の比より求められる。

$$\phi = \frac{\phi_s}{\phi_v} \quad \cdots(2.2.1.10)$$

$$\boxed{\phi = 6} \quad \cdots(2.2.1.11)$$

同様にして、立方体粒子の各形状係数は、それぞれ $\phi_s=6$ 、 $\phi_v=1$ 、 $\phi=6$ と求められる。また、高さ h と直径 d の等しい円柱粒子の各形状係数は、それぞれ $\phi_s=3\pi/2$ 、 $\phi_v=\pi/4$ 、 $\phi=6$ と求められる。

上記のほか、カルマンの形状係数 ϕ_c もよく用いられる。

$$\phi_c = \frac{6}{S_V D_V} \quad \left[D_V \equiv \sqrt[3]{\frac{6V_p}{\pi}} \right] \quad \cdots(2.2.1.12)$$

カルマンの形状係数は、球からのずれの程度を表しており、球のとき $\phi_c=1$ となる。後で述べるように、球形度(sphericity)に等しい。

【計算例】形状係数

立方体粒子の①体積形状係数 ϕ_v 、②表面積形状係数 ϕ_s 、③比表面積形状係数 ϕ を求めよ。(①1, ②6, ③6)

$$\textcircled{1} V_p = D_p^3 \quad \phi_v = V_p / D_p^3 = D_p^3 / D_p^3 = \boxed{1}$$

$$\textcircled{2} S_p = 6D_p^2 \quad \phi_s = S_p / D_p^2 = 6D_p^2 / D_p^2 = \boxed{6}$$

$$\textcircled{3} \phi = \phi_s / \phi_v = 6/1 = \boxed{6}$$

【問題】形状係数

- (1) 球粒子の①体積形状係数 ϕ_v 、②表面積形状係数 ϕ_s 、③比表面積形状係数 ϕ を求めよ。(① $\pi/6$, ② π , ③6)
- (2) 高さと同じ直径の等しい円柱粒子の①体積形状係数 ϕ_v 、②表面積形状係数 ϕ_s 、③比表面積形状係数 ϕ を求めよ。(① $\pi/4$, ② $3\pi/2$, ③6)
- (3) 正八面体粒子の①体積形状係数 ϕ_v 、②表面積形状係数 ϕ_s 、③比表面積形状係数 ϕ を求めよ。(①0.471, ②3.46, ③7.35)
- (4) 縦と横と高さの寸法比が1:2:5の直方体粒子の①体積形状係数 ϕ_v 、②表面積形状係数 ϕ_s 、③比表面積形状係数 ϕ を求めよ。(①10, ②34, ③3.4)
- (5) 体積 $125 \mu\text{m}^3$ 、表面積 $150 \mu\text{m}^2$ 、粒子径 $5.00 \mu\text{m}$ のいびつな粒子の①体積形状係数 ϕ_v 、②表面積形状係数 ϕ_s 、③比表面積形状係数 ϕ を求めよ。(①1, ②6, ③6)

2.2.2 平均形状係数

複数の粒子形状が混在した粒子群に対する平均体積形状係数 $\phi_{v,av}$ は、実粒子群と一般粒子群の全体積を等置して導かれる。

$$\sum n_i V_{pi} = \sum n_i \phi_{v,av} D_{pi}^3 \quad \cdots(2.2.2.1)$$

$$\phi_{v,av} = \sum n_i V_{pi} / \sum n_i D_{pi}^3 = (n_1 V_{p1} + n_2 V_{p2} + \cdots) / (n_1 D_{p1}^3 + n_2 D_{p2}^3 + \cdots) \quad \cdots(2.2.2.2)$$

平均表面積形状係数 $\phi_{s,av}$ についても同様に実粒子群と一般粒子群の全表面積を等置して導かれる。

$$\sum n_i S_{pi} = \sum n_i \phi_{s,av} D_{pi}^2 \quad \cdots(2.2.2.3)$$

$$\phi_{s,av} = \sum n_i S_{pi} / \sum n_i D_{pi}^2 = (n_1 S_{p1} + n_2 S_{p2} + \cdots) / (n_1 D_{p1}^2 + n_2 D_{p2}^2 + \cdots) \quad \cdots(2.2.2.4)$$

形状係数と粒子径の代表値が分かっている場合は、粒子群の全重量 W_p または全表面積 S_p より粒子数 N を求めることができる。

$$N = W_p / (\phi_v \rho_p D_p^3) \quad \cdots(2.2.2.5)$$

$$N = S_p / (\phi_s \rho_p D_p^2) \quad \cdots(2.2.2.6)$$

【計算例】平均形状係数

代表径 $1200 \mu\text{m}$ の球粒子が3個、 $800 \mu\text{m}$ の立方体粒子が2個、 $400 \mu\text{m}$ の高さと同じ直径の等しい円柱粒子が5個ある。これらを混合した場合の①平均体積形状係数 $\phi_{v,av}$ 、②平均表面積形状係数 $\phi_{s,av}$ 、③平均比表面積形状係数 ϕ を求めよ。(①0.611, ②3.91, ③6.40)

$$\text{(球粒子)} n_1 = 3, S_{p1} = \pi D_{p1}^2 = \pi (1.200)^2 = 1.44\pi \text{ mm}^2, V_{p1} = (\pi/6) D_{p1}^3 = (\pi/6) (1.200)^3 = 0.288\pi \text{ mm}^3$$

$$\text{(立方体粒子)} n_2 = 2, S_{p2} = 6D_{p2}^2 = (6)(0.800)^2 = 3.84 \text{ mm}^2, V_{p2} = D_{p2}^3 = (0.800)^3 = 0.512 \text{ mm}^3$$

$$(円柱粒子) n_3=5, S_{p3}=2\pi(D_{p3}/2)^2+2\pi(D_{p3}/2)h=2\pi(D_{p3}/2)^2+2\pi(D_{p3}/2)D_{p3}=(3\pi/2)D_{p3}^2=(3\pi/2)(0.400)^2=0.240\pi \text{ mm}^2$$

$$V_{p3}=\pi(D_{p3}/2)^2h=\pi(D_{p3}/2)^2D_{p3}=(\pi/4)D_{p3}^3=(\pi/4)(0.400)^3=0.016\pi \text{ mm}^3$$

$$\textcircled{1} \phi_{v,av}=\frac{\sum n_i V_{pi}}{\sum n_i D_{pi}^3}=\frac{(n_1 V_{p1}+n_2 V_{p2}+n_3 V_{p3})}{(n_1 D_{p1}^3+n_2 D_{p2}^3+n_3 D_{p3}^3)}$$

$$=[(3)(0.288\pi)+(2)(0.512)+(5)(0.016\pi)]/[(3)(1.200)^3+(2)(0.800)^3+(5)(0.400)^3]=0.61116 \doteq \boxed{0.611}$$

$$\textcircled{2} \phi_{s,av}=\frac{\sum n_i S_{pi}}{\sum n_i D_{pi}^2}=\frac{(n_1 S_{p1}+n_2 S_{p2}+n_3 S_{p3})}{(n_1 D_{p1}^2+n_2 D_{p2}^2+n_3 D_{p3}^2)}$$

$$=[(3)(1.44\pi)+(2)(3.84)+(5)(0.240\pi)]/[(3)(1.200)^2+(2)(0.800)^2+(5)(0.400)^2]=3.9096 \doteq \boxed{3.91}$$

$$\textcircled{3} \phi=\phi_s/\phi_v=3.9096/0.61116=6.3970 \doteq \boxed{6.40}$$

【問題】 平均形状係数

代表径 10.0 mm の球粒子が 1 個、1.00 mm の立方体粒子が 3 個、0.100 mm の高さと同じ直径の等しい円柱粒子が 6 個ある。これらを混合した場合の①平均体積形状係数 $\phi_{v,av}$ 、②平均表面積形状係数 $\phi_{s,av}$ 、③平均比表面積形状係数 ϕ を求めよ。(①0.525, ②3.22, ③6.14)

【計算例】 粒子数

粒子密度 2650 kg/m³、粒子径 100 μm の球状粒子 10.0 kg 分の粒子数 $N[-]$ を求めよ。(7.21×10⁹)

$$V_p=(4/3)\pi(D_p/2)^3=(\pi/6)D_p^3$$

$$\phi_v=V_p/D_p^3=(\pi/6)D_p^3/D_p^3=\pi/6$$

$$N=W_p/(\phi_v \rho_p D_p^3)=10.0/[(\pi/6)(2650)(100 \times 10^{-6})^3]=7.207 \times 10^9 \doteq \boxed{7.21 \times 10^9}$$

【問題】 粒子数

- (1) 粒子密度 2650 kg/m³、粒子径 100 μm の立方体粒子 10.0 kg 分の粒子数 $N[-]$ を求めよ。(3.77×10⁹)
- (2) 粒子密度 2650 kg/m³、粒子径 100 μm の高さと同じ直径の等しい円柱粒子 10.0 kg 分の粒子数 $N[-]$ を求めよ。(4.80×10⁹)

2.2.3 形状指数

形状指数(shape index)は、同一粒子の形状比較に用いる。長短度は、アスペクト比(aspect ratio)とも呼ばれ、三軸径における長径と短径の比(ℓ/b)で表される(縦と横の長さの比)。この値が大きい程、粒子形状は針状に近づく。一方、扁平度は、三軸径における厚みと短径の比(b/t)で表される。この値が大きい程、粒子形状は板状に近づく。

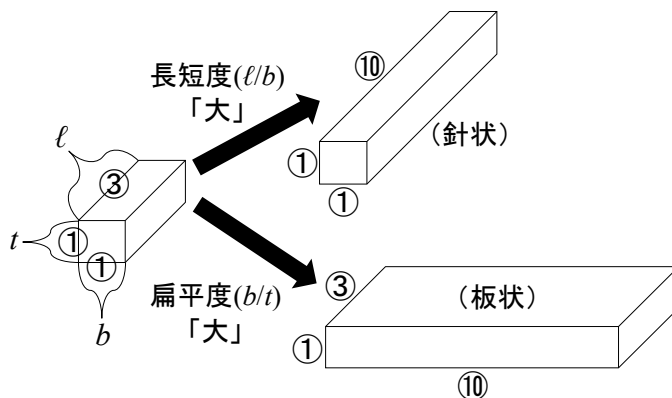


図 2.2.3.1 形状指数の影響

球形度 ψ (プサイ, sphericity)[-]は、実粒子と同じ体積をもつ球(等体積球)の表面積 S_{pV} と実粒子の表面積 S_p の比(S_{pV}/S_p)で定義される。この値が1に近い程、粒子形状は球に近い。たとえば、立方体の球形度は、次のようにして求めることができる。

①**等体積球の表面積**：実粒子である立方体の一辺の長さを1とすると、実粒子の体積は1である。これと同じ体積をもつ球の半径 r は、 $1=(4\pi/3)r^3 \rightarrow r=(3/4\pi)^{1/3}$ となることから、等体積球の表面積は、 $S_{pV}=4\pi r^2=4\pi(3/4\pi)^{2/3}$ となる。

②**実粒子の表面積**：面積1の面が全部で6つあるので、 $S_p=6$ となる。

③**球形度**： $\psi=S_{pV}/S_p=4\pi(3/4\pi)^{2/3}/6=0.806$ 。立方体は、8割がた球に近い形状と言える。

球形度を変形すると、次式のようになる。

$$\psi \equiv \frac{S_{pV}}{S_p} \quad \cdots(2.2.3.1)$$

$$\psi = \frac{4\pi(D_V/2)^2}{S_p} \quad \cdots(2.2.3.2)$$

$$\psi = \frac{\pi D_V^2}{S_p} \quad \cdots(2.2.3.3)$$

$$\psi = \frac{\pi(6V_p/\pi)^{2/3}}{S_p} \left[D_V \equiv \sqrt[3]{\frac{6V_p}{\pi}} \right] \quad \cdots(2.2.3.4)$$

$$\psi = \frac{\pi(6V_p/\pi)^{2/3}}{S_p} \frac{(6V_p/\pi)^{1/3}}{(6V_p/\pi)^{1/3}} \quad \cdots(2.2.3.5)$$

$$\psi = \frac{6V_p}{S_p} \frac{1}{(D_V^3)^{1/3}} \quad \cdots(2.2.3.6)$$

$$\psi = \frac{6}{(S_p/V_p)D_V} \quad \cdots(2.2.3.7)$$

$$\psi = \frac{6}{S_V D_V} \quad \cdots(2.2.3.8)$$

$$\psi = \frac{6}{[6/(\phi_c D_V)]D_V} \quad \cdots(2.2.3.9)$$

$$\boxed{\psi = \phi_c} \quad \cdots(2.2.3.10)$$

球形度は、カルマンの形状係数に等しい。以上の導出は、三輪の方法にしたがった。[文献3]

【計算例】球形度

高さと同じ直径の等しい円柱粒子の球形度 ψ を求めよ。(0.874)

$$V_p = \pi(D_p/2)^2 h = \pi(D_p/2)^2 D_p = (\pi/4)D_p^3$$

$$D_V = (6V_p/\pi)^{1/3} = [(6/\pi)(\pi/4)D_p^3]^{1/3} = (3/2)^{1/3}D_p$$

$$S_{pv}=4\pi(D_v/2)^2=4\pi[(3/2)^{1/3}D_p/2]^2=(3/2)^{2/3}\pi D_p^2$$

$$S_p=2\pi(D_p/2)^2+2\pi(D_p/2)h=2\pi(D_p/2)^2+2\pi(D_p/2)D_p=(3\pi/2)D_p^2$$

$$\psi=S_{pv}/S_p=(3/2)^{2/3}\pi D_p^2/(3\pi/2)D_p^2=0.8735 \doteq \boxed{0.874}$$

【問題】球形度

- (1) 高さと同じ直径の円柱粒子の球形度 ψ を求めよ。(0.874)
 (2) 正八面体粒子の球形度 ψ を求めよ。(0.846)

2. 3 粒子密度

2.3.1 粒子密度の定義

単一粒子の密度は、粒子内部の空孔や割れ目を粒子自身の体積に含めない**真密度(true density)** ρ_t [kg/m³]と、空孔や割れ目を粒子自身の体積に含める**粒子密度(particle density)** ρ_p [kg/m³]に大別される。また、容器に充填された粒子群に対する定義として、粒子内部の空孔や割れ目のほか容器-粒子間の空隙や粒子-粒子間の空隙を粒子群の体積に含める**かさ密度 (bulk density)** ρ_b [kg/m³]がある。(見かけ密度、かさ比重ともいう。)

$$\rho_t = \frac{W_p}{V_t} \quad \cdots(2.3.1.1)$$

$$\rho_p = \frac{W_p}{V_t + V_i} = \frac{W_p}{V_p} \quad \cdots(2.3.1.2)$$

$$\rho_b = \frac{W_p}{V_t + V_i + V_e} = \frac{W_p}{V_p + V_e} = \frac{W_p}{V_b} \quad \cdots(2.3.1.3)$$

ただし、 V は粒子体積[m³]、 W_p は粒子質量[kg]。添え字 e は粒子間空隙の体積、 i は粒子内部の空孔体積、 p は真の体積に空孔体積を含めた値、 t は粒子の真の体積。 V_p (または V_t)と W_p は、粒子1個と複数個の両方の場合に適用される。(複数個の場合は、 V_p (または V_t)と W_p を粒子数で割れば、1個あたりになる。) 粒子密度とかさ密度の間には、次の関係式が成り立つ。

$$\rho_b = \rho_p \frac{V_p}{V_b} \quad \cdots(2.3.1.4)$$

$$\boxed{\rho_b = \rho_p(1-\varepsilon)} \quad \cdots(2.3.1.5)$$

ただし、 ε は空隙率[-]であり、充填層体積に対する空隙体積の比で定義される。

【計算例】かさ密度

断面積 20 cm² の容器に試料粉体 300 g を投入したところ、高さは 10 cm であった。①この試料粉体のかさ密度 ρ_b [g/cm³]を求めよ。②この粉体を 45 t 貯蔵するのに必要となる貯槽の容積[m³]を求めよ。③この粉体を貯蔵するのに必要となる貯槽の容積は、かさ密度 1.80 g/cm³ の粉体を同じ重量だけ貯蔵する場合の何倍になるか求めよ。(①1.5 g/cm³, ②30 m³, ③1.2 倍)

$$\textcircled{1} V_b = AL = (20)(10) = 200 \text{ cm}^3, \rho_b = W_p/V_b = 300/200 = \boxed{1.5 \text{ g/cm}^3}$$

$$\textcircled{2} V_b = W_p / \rho_b = 45000 / 1500 = \boxed{30 \text{ m}^3}$$

$$\textcircled{3} (1/\rho_{b1}) / (1/\rho_{b2}) = (1/1.50) / (1/1.80) = \boxed{1.2 \text{ 倍}}$$

【問題】かさ密度

- (1) 100 g の容器に試料粉体をかさ体積 20 cm³ まで投入したときの合計の重量は 130 g であった。①この試料粉体のかさ密度 ρ_b [g/cm³] を求めよ。②この粉体を 30 t 貯蔵するのに必要となる貯槽の容積[m³] を求めよ。③この粉体を貯蔵するのに必要となる貯槽の容積は、かさ密度 2.10 g/cm³ の粉体を同じ重量だけ貯蔵する場合の何倍になるか求めよ。(①1.5 g/cm³, ②20 m³, ③1.4 倍)
- (2) 円筒容器に粒子密度 2.60 g/cm³ の試料粉体を投入したところ、空隙率は 0.300 であった。①この試料粉体のかさ密度 ρ_b [g/cm³] を求めよ。②この粉体を 91 t 貯蔵するのに必要となる貯槽の容積[m³] を求めよ。③この粉体を貯蔵するのに必要となる貯槽の容積は、かさ密度 3.64 g/cm³ の粉体を同じ重量だけ貯蔵する場合の何倍になるか求めよ。(①1.82 g/cm³, ②50 m³, ③2 倍)

2.3.2 粒子密度の測定法

粒子密度の測定法については、液浸法や気体置換法などがある。以下、ピクノメーターを用いた液浸法について述べる。乾燥させた空のピクノメーター(W_1 [kg]、 V_1 [m³])に蒸留水または灯油 ρ [kg/m³] を満たし、ピクノメーターの重量を測定する(W_2 [kg])。このとき、次式が成り立つ。

$$W_2 = W_1 + \rho V_1 \quad \dots(2.3.2.1)$$

次に、ピクノメーターに試料粉体(W_p [kg]、 V_p [m³])を投入し、ピクノメーターの重量を測定する(W_3 [kg])。このとき、次式が成り立つ。

$$W_3 = W_1 + W_p + \rho(V_1 - V_p) \quad \dots(2.3.2.2)$$

上式の($V_1 - V_p$)は、試料粉体を入れた段階で液があふれるので、その後に残る液の体積を表す。

W_2 と W_3 の式より W_1 を消去すると、粒子体積 V_p は次式で表される。

$$V_p = \frac{W_2 + W_p - W_3}{\rho} \quad \dots(2.3.2.3)$$

上式を粒子密度 ρ_p の定義式に代入すると、実験値に基づく粒子密度を得る。

$$\boxed{\rho_p = \frac{\rho W_p}{W_2 + W_p - W_3}} \quad \dots(2.3.2.4)$$

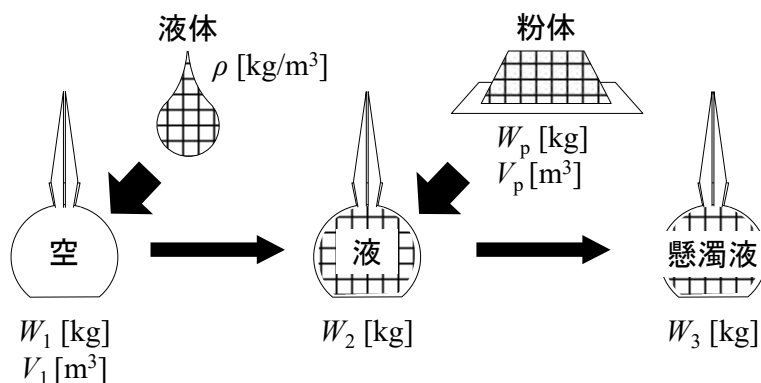


図 2.3.1 液浸法による粒子密度の測定

【計算例】粒子密度の測定法

乾燥させた空のピクノメーターに鉱油を満たし、ピクノメーターの重量を秤量すると 78 g であった。このピクノメーターに試料粉体 10 g を投入し、ピクノメーターの重量を秤量すると 86 g であった。粉体試料の粒子密度 ρ_p [g/cm³] を求めよ。鉱油の密度 0.80 g/cm³ とする。(4.0 g/cm³)

$$\rho_p = W_p \rho / (W_2 + W_p - W_3) = (10)(0.80) / (78 + 10 - 86) = 4.0 \text{ g/cm}^3$$

【問題】粒子密度の測定法

乾燥させた空のピクノメーターに水を満たし、ピクノメーターの重量を秤量すると 80 g であった。このピクノメーターに試料粉体 10 g を投入し、ピクノメーターの重量を秤量すると 86 g であった。粉体試料の粒子密度 ρ_p [g/cm³] を求めよ。水の密度 1.0 g/cm³ とする。(2.5 g/cm³)

2. 4 粒子径分布

2.4.1 分布の表し方

分布とは「バラツキ」のことである。身長、体重、年齢別人口など。粒子群における粒子径のバラツキを**粒子径分布(particle size distribution)**という。粒子径分布を解析することで、粒子のバラツキの度合いや粒子径の平均値を図上で明らかにすることができる。粒子径分布の基本は、**偏差(deviation)**と**平均(mean)**であり、これらの統計量をもとに分布曲線の形状が表現される。分布曲線を描く以前に、粒子径の測定と粒子径分布の解析を行う必要がある。具体的には、粗大粒子であればふるい、微小粒子であれば顕微鏡観察や沈降実験により、代表粒子径を複数測定する。得られた粒子径データをもとに粒子径範囲を適当に区切り、それぞれの範囲に含まれる粒子量の割合を個数基準または重量基準で求める。ふるいや沈降実験であれば粒子重量が測定データとなるので重量基準になるし、顕微鏡観察であれば画像データをもとに粒子数を計数するので個数基準になる。いずれも互換性があり、基準を変更することができる。

ふるいによる粒子径分布の解析例を以下の図表に示す。代表粒子径ごとの粒子量割合の扱い方によって粒子径分布の種類が異なる。**積算ふるい上分布(cumulative oversize distribution)R [%]**は、ある基準粒子径以上の累積の粒子量割合を表す。たとえば、下表の 850 μm を基準粒子径に取った場合は、850~3360 μm

のふるい目開きの質量基準粒子量割合を合算すればよいので、 $R=0.00+1.20+2.90+18.8+28.8=51.7\%$ となる。**積算ふるい下分布(cumulative undersize distribution)U [%]**は、ある基準粒子径以下の累積の粒子量割合を表し、100%からふるい上分布を差し引くことで求められる。**頻度分布(frequency distribution)f [%/μm]**は、ある粒子径幅あたりの粒子量割合を表す。この粒子量割合は、ふるい目開きごとの積算ふるい下またはふるい上分布の差で表される。たとえば、下表の1700~2360 μmに含まれる粒子量割合は、1700 μmのふるいに乗っている粒子群に対する割合に相当し、2.90%となる。それを粒子径幅あたりに直せばよいので、 $f=2.90/(2360-1700)=0.00439\%/μm$ となる。あるいは、定義式に当てはめると、 $f=dU/dD_p=-dR/dD_p=-(4.10-1.20)/(1700-2360)=0.00439\%/μm$ となり、上と同じ計算結果を得る。積算分布の「ある基準粒子径」は、各粒子径範囲を代表する粒子径と考えればよい。ふるいを用いた場合は、ふるい目開きが基準粒子径となる。また、顕微鏡で観察した投影像を用いた場合は、粒子径範囲を任意に区切る。たとえば100 μmから10 μmごとに区切っていったとして、90~100 μmの粒子径範囲に含まれる粒子を一律95 μmとみなせば、その値が基準粒子径となる。その隣の80~90 μmの範囲であれば、85 μmが第二の基準粒子径となる。なお、粒子径範囲の下限値(80, 90μm)を基準粒子径に用いる場合もある。また、粒子径範囲の区切り幅は、等間隔でなくてもよい。頻度分布の単位[%/μm]の分母は、粒子径範囲の区切り幅に相当し、自分で決めた幅にしてよい。10 μmごとであれば、[%/(10 μm)]となる。ただし、頻度分布の場合、頻度の単位が異なるものどうしでの比較はできないので、1 μmあたりに統一しておくといよい。

積算分布を用いた場合の平均粒子径は、**メジアン径(中位径, median diameter)**で表される。一方の積算分布を作成しておき、50%における粒子径を読むか、あるいは両方の積算分布を作成したならば、両者の交点を読んでもよい。下図の場合、約860 μmとなる。一方、頻度分布の場合は、**モード径(最頻径, modal diameter)**で表される。最も頻度の大きい所の粒子径を読むが、ヒストグラム表示の場合は幅があるので、一義的に決まらない場合がある。とくに指定が無ければ、幅の中央値を読む。下図の場合、約720 μmとなる。粒子径分布の形状よりバラツキの程度を定性的に判断することができる。積算分布の場合は、傾斜が急峻であるほど粒子径がよく揃っている。一方、頻度分布の場合は、分布の幅が狭く、ピークの高さが高いほど粒子径がよく揃っている。(かりにすべての粒子径が1000 μmであったとして、積算分布・頻度分布ともにどのような形状になるか想像してみよ。)

表 2.4.1.1 粒子径分布の解析例 [文献 4]

ふるい目開き D_p [μm]	粒子質量割合 $w \times 100$ [wt%]	積算ふるい上 R [%]	積算ふるい下 U [%]	頻度 f [%/μm]
3350	0.00	0.00	100	
				0.00121
2360	1.20	1.20	98.8	
				0.00439
1700	2.90	4.10	95.9	
				0.03615
1180	18.8	22.9	77.1	
				0.08727
850	28.8	51.7	48.3	
				0.08800
600	22.0	73.7	26.3	
				0.06343
425	11.1	84.8	15.2	
				0.04800
300	6.00	90.8	9.20	

				0.04432
212	3.90	94.7	5.30	
				0.03065
150	1.80	96.6	3.40	
				0.02727
106	1.30	97.8	2.20	
				0.02075
0(受皿)	2.20	100	0.00	

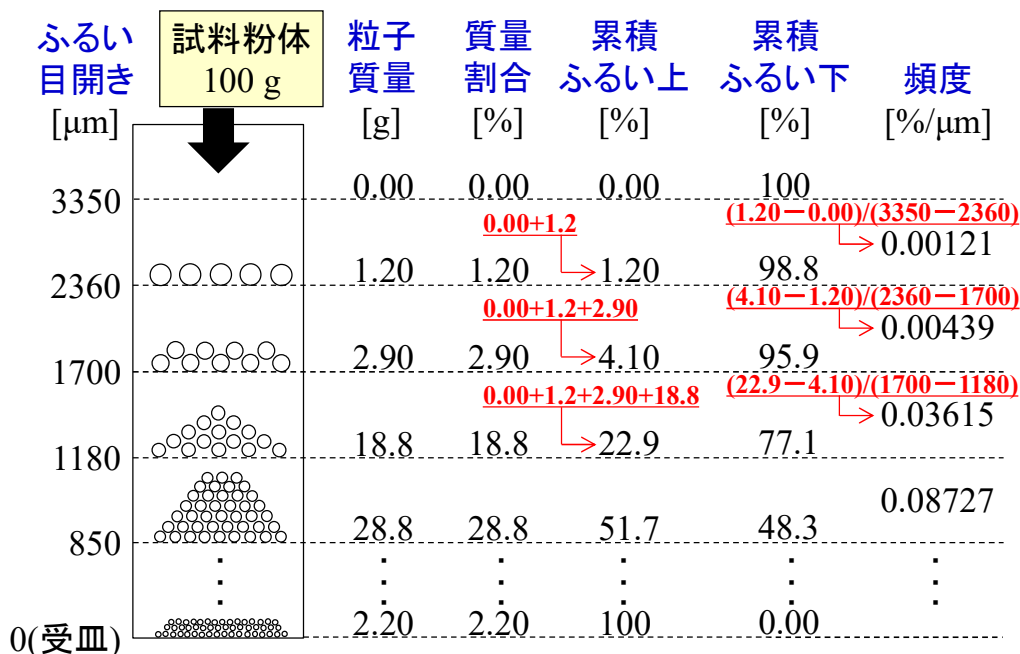


図 2.4.1.1 粒径分布解析の説明図(ふるい法)

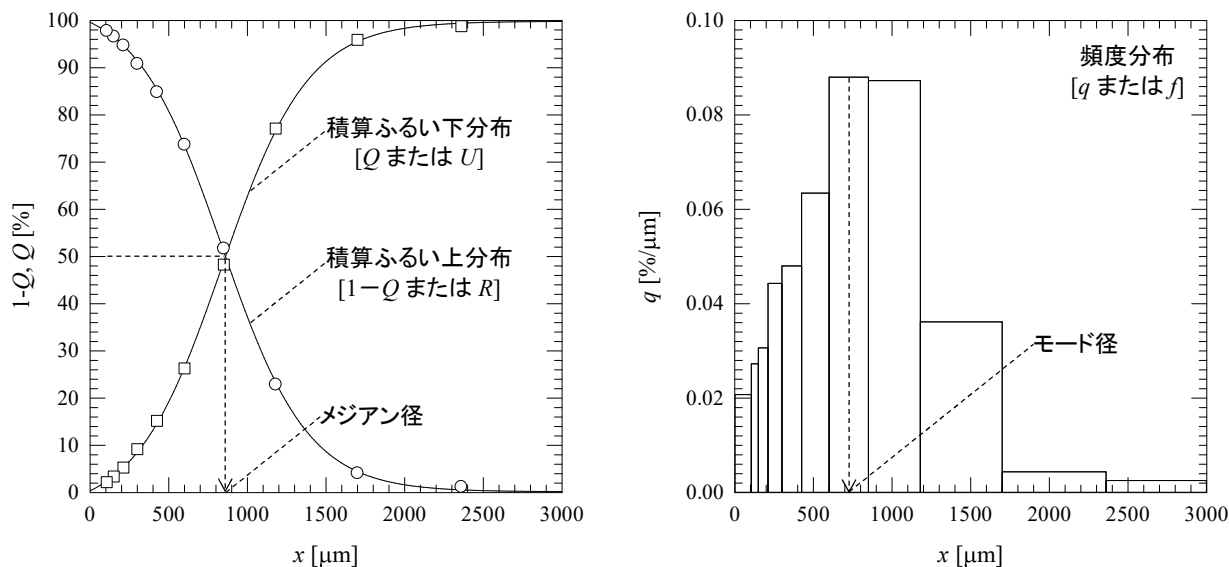


図 2.4.1.2 積算分布(左)と頻度分布(右)

【問題】 粒子径分布

下表の粒子径データに対する①積算ふるい上分布 R 、②積算ふるい下分布 U 、③頻度分布 f を作成せよ。メジアン径とモード径の読み取りの痕跡を図示すること。

D_p [μm]	50	40	30	25	20	15	10	7	5	3	1
R [%]	2.00	6.00	17.0	26.0	41.0	55.0	78.0	86.0	91.0	96.7	99.0

2.4.2 正規分布

粒子径のバラツキを定量的に評価するには、粒子径データを適当な理論分布曲線に当てはめる必要がある。**正規分布(normal distribution)**は、数学的にもっとも基本的な分布曲線である。分布形状は釣り鐘状であり、左右対称になっている。分布の幅を表す**標準偏差 σ (standard deviation)**と、分布の中心軸かつ位置を表す**平均 μ (mean)**の2変数で表される。

$$f = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(D_p - D_{50})^2}{2\sigma^2}\right] \quad \cdots(2.4.2.1)$$

指数項は基本骨格の部分であり、図上で釣り鐘の形状を示す。そこに分布の幅(バラツキ)を表す σ と分布の中心軸(平均)を表す μ を与えることで分布形状が決まる。上表の粒子径データを上式に当てはめた結果を下図に示す。現在は表計算ソフトを用いることで分布曲線を描かずとも σ と μ を容易に推定できる時代だが、昔は**正規確率紙**を用いて正規分布曲線を直線で表し、図上で σ と μ を読み取っていた。正規確率紙(片対数紙に似ているが、異なる)の縦軸は**確率目盛**と呼ばれ、上式を積算した値、すなわち正規分布の積分値(累積の面積)を表す。標準偏差 σ は、積算ふるい下 84.13%径 $D_{84.13}$ と 50%径 D_{50} ($=\mu$)の差、あるいは 50%径 D_{50} と 15.87%径 $D_{15.87}$ の差で与えられる。

$$\sigma = D_{84.13} - D_{50} \quad \cdots(2.4.2.2)$$

$$\sigma = D_{50} - D_{15.87} \quad \cdots(2.4.2.3)$$

粒子径データが理想的な正規分布にしたがう場合は、上の2式は同じ値となる。しかし、実際には理論曲線からのずれを伴うことから、両式の算術平均を標準偏差 σ として採用する。

$$\sigma = \frac{(D_{84.13} - D_{50}) + (D_{50} - D_{15.87})}{2} \quad \cdots(2.4.2.4)$$

$$\sigma = \frac{D_{84.13} - D_{15.87}}{2} \quad \cdots(2.4.2.5)$$

バラツキの定量的評価には、**変動係数 CV (coefficient of variation)**を用いる。変動係数 CV は、分布解析より求められる**標準偏差 σ (standard deviation)**と**平均 μ (mean)**の比で定義される。値が小さい程、バラツキは小さく、分布幅が狭い。

$$CV = \frac{\sigma}{\mu} \times 100 \quad [\%] \quad \cdots(2.4.2.6)$$

$$CV = \frac{D_{84.13} - D_{15.87}}{2D_{50}} \times 100 \quad [\%] \quad \cdots(2.4.2.7)$$

正規確率紙上で $D_{84.13}$ 、 D_{50} ($=\mu$)を読み取ると、変動係数 CV は次式で求められる。

$$CV = \frac{1290 - 450}{(2)(880)} \times 100 \approx 48\% \quad \cdots(2.4.2.8)$$

バラツキの情報は標準偏差が持っていることから、変動係数 CV は必要無いと思うかもしれない。 CV を

用いることで、粒子径スケールによらないバラツキの相対的評価が可能となる。たとえば、平均粒子径 $1\ \mu\text{m}$ の炭酸カルシウム粒子を $\pm 10\%$ ($\pm 0.1\ \mu\text{m}$) のバラツキで作製した場合と、平均粒子径 $1000\ \mu\text{m}$ のカリミヨウバン粒子を $\pm 10\%$ ($\pm 100\ \mu\text{m}$) のバラツキで作製した場合とでは、いずれがより粒子径が揃っていると言えるだろうか。一見すると、カリミヨウバンの方が $\pm 100\ \mu\text{m}$ なのでバラツキが大きいように見える。しかし、それ以前に、カリミヨウバンの方が平均粒子径が大きいから、バラツキの幅が大きく出るのは当然のようにも思える。たんに平均粒子径が大きいからバラツキも大きいというのでは腑に落ちない。そのような場合に、CVが有用である。すなわち、バラツキの絶対値を平均粒子径で割ると、炭酸カルシウムは $(0.1\ \mu\text{m}/1\ \mu\text{m}) \times 100 = 10\%$ 、カリミヨウバンは $(100\ \mu\text{m}/1000\ \mu\text{m}) \times 100 = 10\%$ となる。粒子径の揃い具合は、どちらも同じであるということになる。なお、晶析分野では、変動係数 20%以下の結晶粒子群を均質性の高い単分散結晶(monodisperse crystals)とみなす。また、コロイド化学分野では、10%程度以下を単分散粒子(monodisperse particles)とみなす。

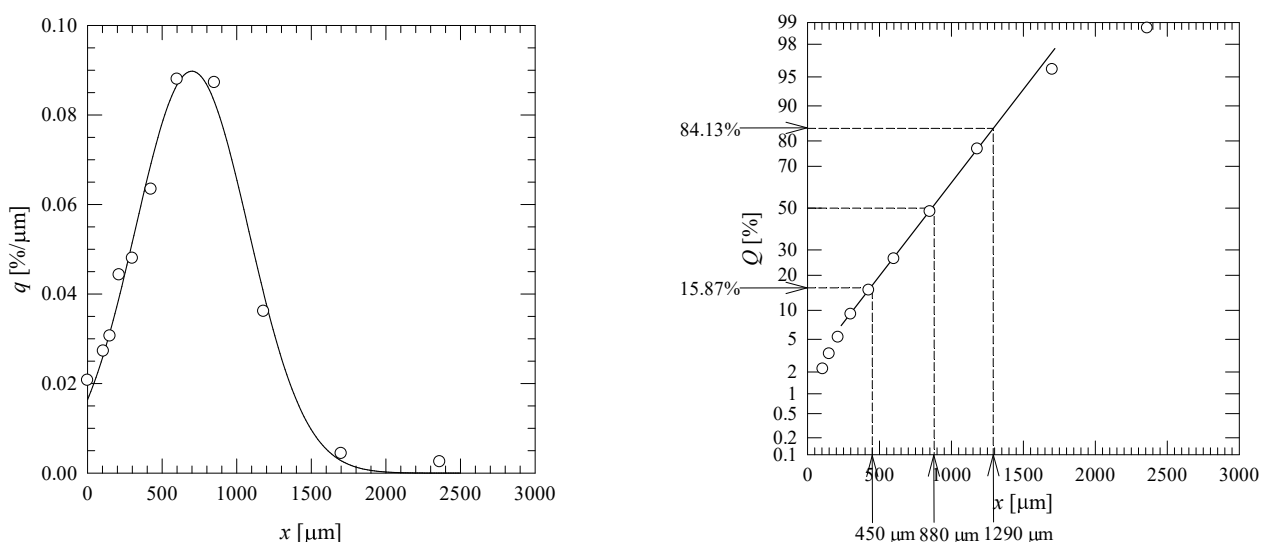


図 2.4.2.1 正規分布式を用いた当てはめ結果(左)と正規確率紙を用いた解析(右) [文献 4]

(q と f , Q と U , x と D_p は同じ)

2.4.3 対数正規分布

正規分布を用いることの問題点として、①分布形状が左右対称性であるために x 軸が負の値を取りうること、②とくに個数基準の場合は、ピーク位置が微小粒子径側に偏りやすく、左右非対称の分布形状になること、が挙げられる。そのような場合は、対数正規分布(lognormal distribution)を用いる。正規確率紙の x 軸を対数軸に置き換えると対数正規確率紙となるので、正規確率紙と同じように分布パラメータを図上で読み取ることができる。

$$f = \frac{1}{\ln \sigma_g \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(\ln D_p - \ln D_{50})^2}{2 \ln^2 \sigma_g} \right] \quad \cdots(2.4.3.1)$$

標準偏差 σ_g は、対数 84.13%径 $\ln D_{84.13}$ と対数 50%径 $\ln D_{50} (= \ln \mu)$ の差、あるいは、対数 50%径 $\ln x_{50}$ と対数 15.87%径 $\ln x_{15.87}$ の差で与えられる。

$$\ln \sigma_g = \ln D_{84.13} - \ln D_{50} \quad \cdots(2.4.3.2)$$

$$\ln \sigma_g = \ln D_{50} - \ln D_{15.87} \quad \cdots(2.4.3.3)$$

両式の算術平均を標準偏差 σ_g として採用する。

$$\ln \sigma_g = \frac{(\ln D_{84.13} - \ln D_{50}) + (\ln D_{50} - \ln D_{15.87})}{2} \quad \cdots(2.4.3.4)$$

$$\ln \sigma_g = \frac{\ln D_{84.13} - \ln D_{15.87}}{2} \quad \cdots(2.4.3.5)$$

$$\ln \sigma_g = \ln \left(\frac{D_{84.13}}{D_{15.87}} \right)^{0.5} \quad \cdots(2.4.3.6)$$

$$\sigma_g = \sqrt{\frac{D_{84.13}}{D_{15.87}}} \quad \cdots(2.4.3.7)$$

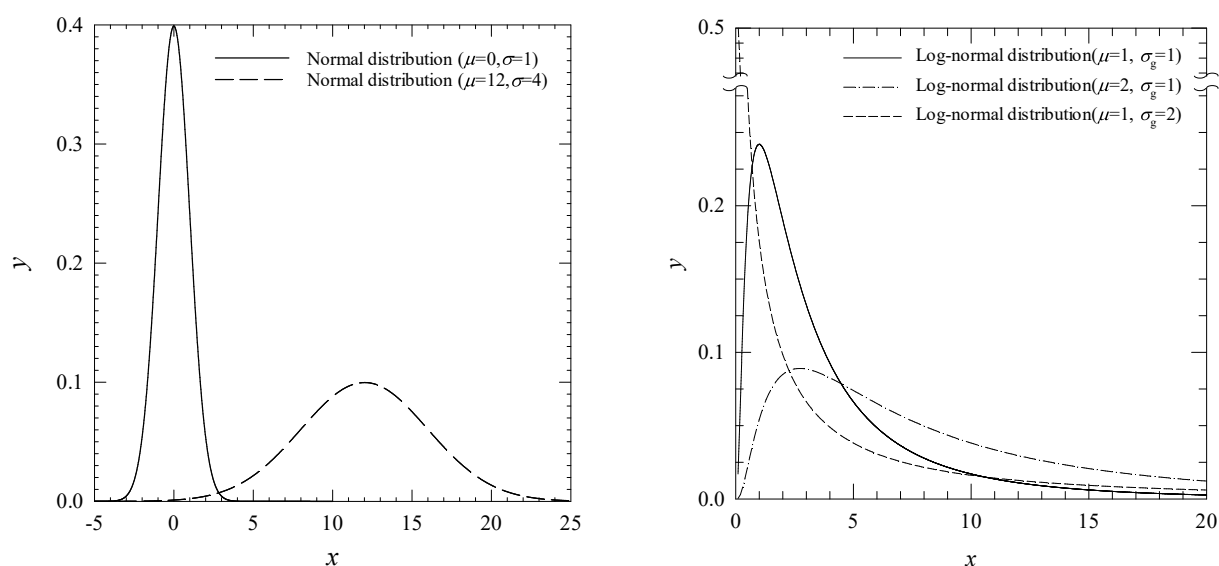


図 2.4.3.1 正規分布(左)と対数正規分布(右)

2.4.4 ロジン・ラムラー分布

正規分布と対数正規分布のいずれの場合も、たとえば微小粒子と粗大粒子が混在して分布形状が多峰性を示す場合は、複数の単峰性分布に分割して個別に平均や標準偏差を解析する必要がある。粉砕物などバラツキが顕著な粒子群には、**ロジン・ラムラー分布(Rosin-Rammler distribution)**が簡便である。

$$(R \text{ が質量分率の場合}) \quad R = \exp(-D_p / D_{pe})^n \quad \cdots(2.4.4.1)$$

$$(R \text{ が百分率の場合}) \quad R = 100 \exp(-D_p / D_{pe})^n \quad \cdots(2.4.4.2)$$

ただし、 n は**均等数(distribution constant)**であり、分布のバラツキの程度を表す。この値が大きいほどバ

ラツキが小さく、分布幅は狭い。 D_{pe} は**粒度特性数(absolute size constant)**であり、ふるい上曲線の36.8%に相当する代表粒子径であり、平均粒子径に相当する。 R は積算ふるい上分布[-]または[%]。

上式を変形すると、次式が導かれる。

$$(R \text{ が質量分率の場合}) \quad \ln\left(\ln\frac{1}{R}\right) = n \ln D_p - n \ln D_{pe} \quad \cdots(2.4.4.3)$$

$$(R \text{ が百分率の場合}) \quad \ln\left(\ln\frac{100}{R}\right) = n \ln D_p - n \ln D_{pe} \quad \cdots(2.4.4.4)$$

$\ln x$ に対して $\ln[\ln(1/R)]$ または $\ln[\ln(100/R)]$ をプロットしたときに直線関係が見出されるならば、傾きより n が、切片より D_{pe} がそれぞれ求まる。**ロジン・ラムラープロット(Rosin-Rammler plot)**の例を下図に示す。傾きより $n=1.793$ 、切片より $-n \ln D_{pe} = -12.43 \rightarrow D_{pe} = \exp(12.43/1.793) = 1025 \mu\text{m}$ と求められる。ロジン・ラムラー分布は、自然対数を2回作用させた式になっていることから分かるように、バラツキがきわめて大きい粒子群に対しても近似直線に強力に当てはめる点で便利である。

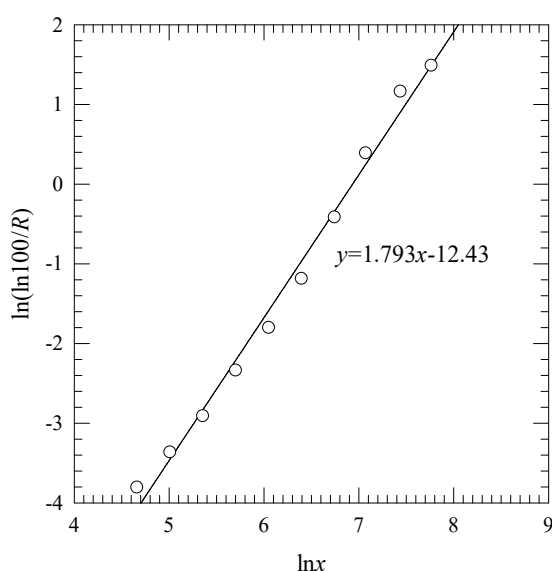


図 2.4.4.1 ロジン・ラムラープロットの例

2.4.5 分布密度関数の数学的定義 文献 5

平均頻度分布 $\bar{q}_r(x)$ [1/m] は、ある粒子径幅 Δx [m] あたりに含まれる粒子量の割合 $\Delta Q_r(x)$ [-] で表される。

$$\bar{q}_r(x) = \frac{\Delta Q_r(x)}{\Delta x} \left[= \frac{Q_r(x + \Delta x) - Q_r(x)}{(x + \Delta x) - x} \right] \quad \cdots(2.4.5.1)$$

粒子径幅 Δx [m] を無限小とすることで、頻度分布 $q_r(x)$ [1/m] が導かれる。

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \bar{q}_r(x) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta Q_r(x)}{\Delta x} = \frac{dQ_r(x)}{dx} \left[\equiv q_r(x) \right] \quad \cdots(2.4.5.2)$$

$$\boxed{q_r(x) = \frac{dQ_r(x)}{dx}} \quad \cdots(2.4.5.3)$$

上式の r 値の意味は、 $r=0$ (個数基準)、 1 (長さ基準)、 2 (面積基準)、 3 (質量基準)である。たとえば、球形粒子における個数基準から質量基準および面積基準への変換は、それぞれ次式で表される。

$$q_3(x) = \frac{\frac{4}{3}\pi\left(\frac{x}{2}\right)^3 \rho_p q_0(x)}{\int_0^\infty \frac{4}{3}\pi\left(\frac{x}{2}\right)^3 \rho_p q_0(x) dx} = \frac{x^3 q_0(x)}{\int_0^\infty x^3 q_0(x) dx} \quad \cdots(2.4.5.4)$$

$$q_2(x) = \frac{4\pi\left(\frac{x}{2}\right)^2 q_0(x)}{\int_0^\infty 4\pi\left(\frac{x}{2}\right)^2 q_0(x) dx} = \frac{x^2 q_0(x)}{\int_0^\infty x^2 q_0(x) dx} \quad \cdots(2.4.5.5)$$

一般的な変換式は、次式で与えられる。

$$q_r(x) = \frac{\phi_r x^r q_0(x)}{\int_0^\infty \phi_r x^r q_0(x) dx} = \frac{x^r q_0(x)}{\int_0^\infty x^r q_0(x) dx} \quad \cdots(2.4.5.6)$$

ただし、 ρ_p は粒子密度[kg/m³]、 ϕ は形状係数[-]。

$q_r(x)$ は**確率密度関数**であり、確率(割合)そのものではないことに留意する必要がある。 $q_r(x)$ に区画幅 dx を乗じたもの(面積)が確率を表す。また、 $\bar{q}_r(x)$ は頻度ヒストグラム(離散量)の総和計算に、 $q_r(x)$ は頻度分布曲線(連続量)の積分計算に用いる。

積算ふるい下分布 $Q_r(x)$ [-] または $U(x)$ は、ある粒子径 x [m] 以下に含まれる累積の粒子量割合を表す。

$$Q_r(x) = \int_0^x q_r(x) dx \quad [\equiv U(x)] \quad \cdots(2.4.5.7)$$

あるいは、総和を用いて表す。

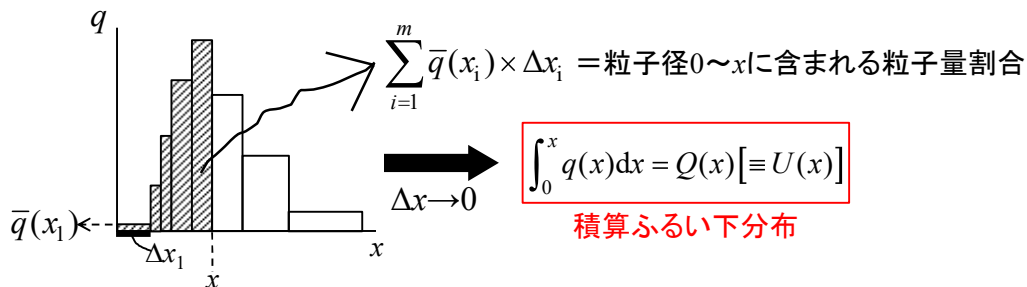
$$Q_r(x) = \sum_{i=1}^m \bar{q}_r(x_i) \Delta x_i \quad \cdots(2.4.5.8)$$

積算ふるい上分布 $1-Q_r(x)$ [-] または $R(x)$ は、ある粒子径 x [m] 以上に含まれる累積の粒子量割合を表す。

$$1-Q_r(x) = \int_x^\infty q_r(x) dx \quad [\equiv R(x)] \quad \cdots(2.4.5.9)$$

あるいは、総和を用いて表す。

$$1-Q_r(x) = \sum_{i=m+1}^\infty \bar{q}_r(x_i) \Delta x_i \quad \cdots(2.4.5.10)$$



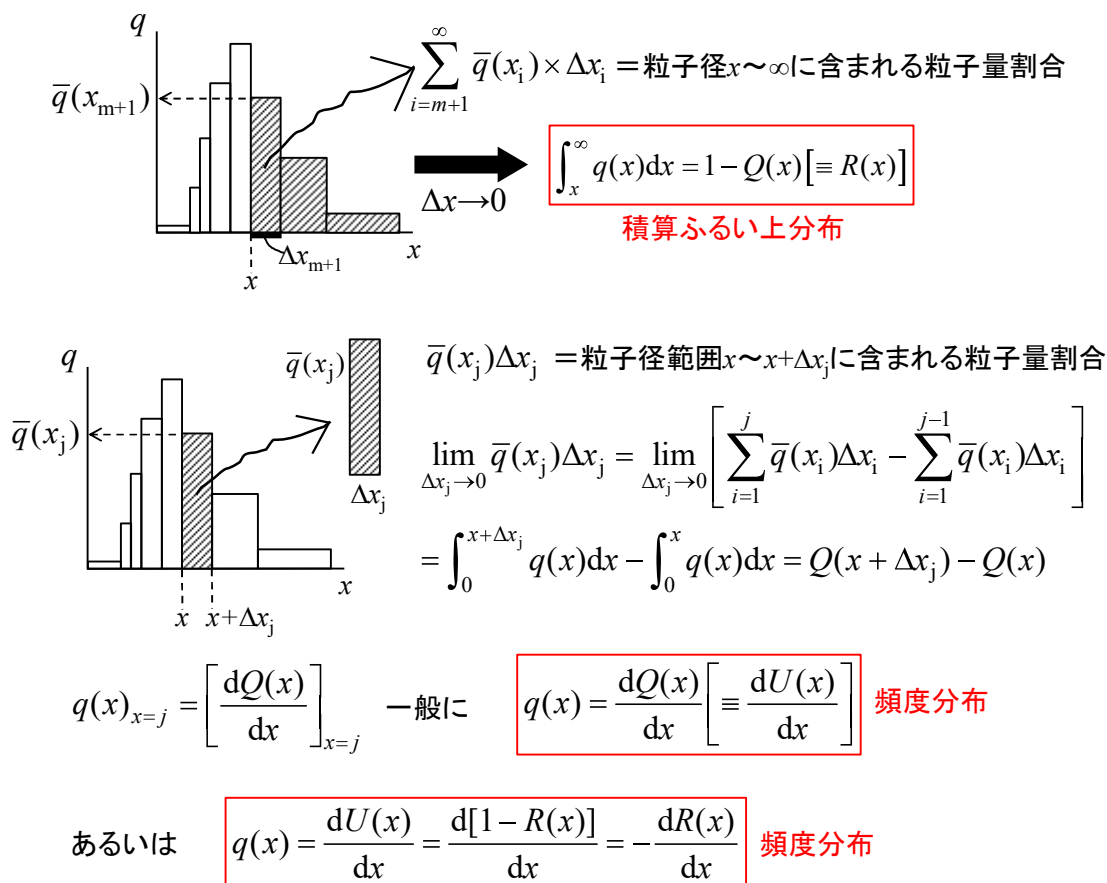


図 2.4.5.1 分布密度関数の説明図

2.4.6 粒子径分布の測定法

①ふるい分け法 数百マイクロン程度以上の粗粒子に用いる。目開きの大きいものから順にふるいを縦に接続して自動または手動でゆする。操作後、ふるいごとに含まれる粉体の質量分率を解析する。

②顕微鏡法 数十マイクロン程度以下の微粒子に用いる。粒子群の投影像を複数枚撮影して写真を引き伸ばし、ノギスや粒子径解析ソフトを用いてフェレー径などの相当径を数百個以上測定する。

③沈降法 数十 μm 程度以下の微粉体に対して用いる。試料粉体 W_0 [kg] と分散剤 m [kg] の懸濁液を V_0 [m^3] 調製し、アンドレアゼンピペット(Andreasen pipette)と呼ばれるシリンダ容器内に注ぐ($t=0$)。ある沈降時間 t_i において、懸濁液 V_i [m^3] を固定された位置より採取する(写真の矢印)。このとき、液面位置と採取位置の差で定義される沈降距離 h_i [m] を目盛りで読む。採取した懸濁液を蒸発乾固させて乾燥粉体の重量 W_i [kg] を秤量し、粒子濃度 C_i [kg/m^3] を求める。なお、分散剤も乾燥粉体に含まれるので、秤量値より分散剤の含有量 $m(V_i/V_0)$ [kg] を差し引く必要がある($C_i = (W_i - mV_i/V_0)/V_i$)。さらに、採取位置における粒子量割合 $U_i (= C_i/C_0)$ とストークス径 $D_{St,i}$ の両方を求める。他の沈降時間で採取した試料も同様に求めて粒子径分布を解析する。累積分布の場合、1回の採取につき1点をプロットできる。

U の意味について、時間 t_i に採取された懸濁液の粒子濃度 C_i は、採取位置における粒子径以下の粒子濃度である。したがって、もとの試料粉体の全粒子濃度 $C_0 (= W_0/V_0)$ との比を



取ると、これは積算ふるい下分布 U_i [-]に相当する($U_i=C_i/C_0$)。したがって、積算ふるい上分布は $(1-U_i)$ [-]となる。ある時間に採取された粒子径以上の粒子群は、すでに採取位置を通過している。その分は、採取位置での粒子濃度 C_i には含まれない。採取粒子のストークス径 $D_{St,i}$ は、沈降距離 h_i と沈降時間 t_i の比で表される終末速度 $u_{t,i}$ をもとに、ストークス式より求める。また、適切な粒子レイノルズ数の範囲にあることを確認する。

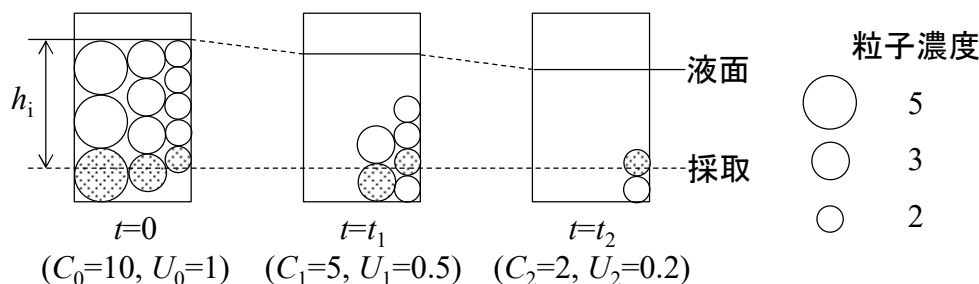


図 2.4.6.1 沈降容器内部液の時間挙動と分布解析の考え方
(採取した分液面が低下するので、沈降距離もその都度変化する。)

④コールター・カウンター法(電気的検知帯法) 測定用電極に空けられた細孔に粒子が通過すると、粒子の体積分だけ電解液が排除され、電気が流れにくくなる。電気抵抗の増大分は、通過した粒子体積に比例するので、これを利用して球相当径を測定する。

⑤動的光散乱法(光子相関法) 液体中に分散させた微粒子は、ランダムなブラウン運動をする。そこへ、レーザーを照射する。微粒子がレーザーを弾く強さ(散乱強度)を計測し、自己相関関数としてデータを平滑化する。このときに得られる拡散係数をストークス・アインシュタインの式に代入して粒子径を計算する。数 nm まで測定可能。

⑥レーザー回折・散乱法 液体中に分散させた粒子にレーザーを照射すると、回折・散乱現象が起こる。これらの強度分布を複数のセンサで検出し、演算部で粒子径分布に読み替える。

【計算例】粒子径分布の測定法

密度 2650 kg/m^3 の砂 5.00 g と分散剤 1.00 g を水 1000 cm^3 に添加し、十分に攪拌した。この懸濁液をアンドレアゼンピペットに仕込み、静置した。20 分後に 10 cm^3 の懸濁液を受け器に採取し、乾燥後の重量を測定したところ、 50 mg であった。このとき、①採取した砂粒子のストークス径 D_{St} [μm]、②積算ふるい下分布 U [%]を求めよ。ただし、沈降距離は 18.5 cm 、水の密度は 1000 kg/m^3 、水の粘度は $1.00 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、重力加速度は 9.81 m/s^2 とする。(① $13.0 \mu\text{m}$, ② 80%)

$$\textcircled{1} D_{St} = [18\mu u_t / \{g(\rho_p - \rho)\}]^{1/2} = [(18)(1.00 \times 10^{-3}) \{(18.5 \times 10^{-2}) / (20)(60)\} / \{(9.81)(2650 - 1000)\}]^{1/2} = 1.2986 \times 10^{-5} \text{ m} \doteq \underline{13.0 \mu\text{m}}$$

$$Re_p = D_{St} u_t \rho / \mu = (1.2986 \times 10^{-5}) \{(18.5 \times 10^{-2}) / (20)(60)\} (1000) / (1.00 \times 10^{-3}) = 0.002 < 2 \text{ Stokes 域の仮定は、正しい。}$$

$$\textcircled{2} C_i = (W_i - mV_i/V_0) / V_i = \{(50 \times 10^{-3}) - (1.00)(10) / 1000\} / 10 = 0.004 \text{ g/cm}^3$$

$$C_0 = W_0 / V_0 = 5.00 / 1000 = 0.005 \text{ g/cm}^3$$

$$U = C_i / C_0 = 0.004 / 0.005 = 0.8 = \underline{80\%}$$

2.5 平均粒子径

下表に示されるように複数の定義があり、粒子の性状や粒子径分布の種類などに応じて使い分けされる。報告者は、いずれの平均径を用いたのかを明記する必要がある。

表 2.5.1 主な平均粒子径[文献 6]

分類	名称	記号	定義
数学的平均径	算術平均径	D_a	$D_a = \frac{D_1 + D_2 + \dots + D_N}{N}$
	幾何平均径	D_g	$\log D_g = \frac{\log D_1 + \log D_2 + \dots + \log D_N}{N}$
	調和平均径	D_h	$\frac{1}{D_h} = \left(\frac{1}{D_1} + \frac{1}{D_2} + \dots + \frac{1}{D_N} \right) / N$
加重平均径	個数平均径	$D_{1,0}$	$D_{1,0} = \frac{\sum n_i D_i}{\sum n_i}$
	長さ平均径	$D_{2,1}$	$D_{2,1} = \frac{\sum n_i D_i^2}{\sum n_i D_i}$
	面積平均径	$D_{3,2}$	$D_{3,2} = \frac{\sum n_i D_i^3}{\sum n_i D_i^2}$
	体積平均径	$D_{4,3}$	$D_{4,3} = \frac{\sum n_i D_i^4}{\sum n_i D_i^3}$
球状粒子径	平均面積径	$D_{S,av}$	$D_{S,av} = \sqrt{\frac{\sum n_i D_i^2}{\sum n_i}}$
	平均体積径	$D_{V,av}$	$D_{V,av} = \sqrt[3]{\frac{\sum n_i D_i^3}{\sum n_i}}$
上記以外	メジアン径	D_{50}	—
	モード径	D_m	—
	比表面積径	D_{ps}	$D_{ps} = \frac{\phi}{S_V} \quad \text{または} \quad D_{ps} = \frac{\phi}{\rho_p S_W}$

2.5.1 数学的平均径

数学的平均径(**mathematics mean diameter**)は、算術平均径 D_a 、幾何平均径 D_g 、調和平均径 D_h に分類される。粒子の総数を $N[-]$ とすると、それぞれ次式で定義される。

$$\text{(算術平均径)} \quad D_a = \frac{D_1 + D_2 + \dots + D_N}{N} \quad \dots(2.5.1.1)$$

$$\text{(幾何平均径)} \quad \log D_g = \frac{\log D_1 + \log D_2 + \dots + \log D_N}{N} \quad \dots(2.5.1.2)$$

$$\text{(調和平均径)} \quad \frac{1}{D_h} = \left(\frac{1}{D_1} + \frac{1}{D_2} + \dots + \frac{1}{D_N} \right) / N \quad \dots(2.5.1.3)$$

算術平均径(arithmetic mean diameter)は、粒子径のバラツキが正規分布にしたがう場合に用いる。このことは、算術平均(相加平均)がバラツキの重心に相当することからも理解される。たとえば、1と2と6の算術平均は $(1+2+6)/3=3$ である。いま、これらの数値が直線上にあって1, 2, 6の位置に1 gのおもりがぶら下がっているものとする。位置3からの距離(うでの長さ)とおもりの積で力のモーメント(回転力)を考えると、 $(3-1)(1 \text{ g})+(3-2)(1 \text{ g})=(6-3)(1 \text{ g})$ となってちょうどつりあうことから、算術平均3が重心の位置になっていることが分かる。正規分布の重心の位置は、平均 μ であることから、この μ は算術平均で取ることが望ましいと言える。

幾何平均径(geometric mean diameter)は、粒子径のバラツキが対数正規分布にしたがう場合に用いる。このことは、対数正規分布の平均が $\ln \mu$ で表されることから理解される。対数を作用させることは、数値間のバラツキを見た目上小さくする効果がある。このことから、幾何平均径は、粒子径のバラツキが大きい場合に有効である。たとえばいま、粒子径1 nm($=10^0$ nm)、1 μm ($=10^3$ nm)、1 mm($=10^6$ nm)の粒子が一粒ずつあるものとする。これらの算術平均径を求めると、 $D_a=(10^0+10^3+10^6)/3=333667 \text{ nm} \approx 333 \mu\text{m}$ となり、粒子径1 nmの存在など歯牙にもかけない計算結果である。一方、幾何平均径を求めると、 $\log_{10} D_g=(\log_{10} 10^0 + \log_{10} 10^3 + \log_{10} 10^6)/3=(0+3+6)/3=3 \rightarrow D_g=10^3 \text{ nm}=1 \mu\text{m}$ となり、粒子径1 nmの存在に配慮した計算結果であることが感じられる。幾何平均(相乗平均)は、真数が同じである場合、べき乗の算術平均に等しい。上の例だと、 D_g のべき乗3は、三つの粒子径のべき乗0, 3, 6の算術平均になっている。このことは、定義式をよく考えれば理解できるであろう。社会科学の分野では、地価の平均上昇率など割合(もとの値からの増減分)を平均する場合に用いる。

調和平均径(harmonic mean diameter)は、粒子充填層を構成する粉体粒子の比表面積径に対して用いることで、充填層の平均比表面積(算術平均)を見積もる場合に用いる。比表面積径の調和平均が比表面積の算術平均に等しいことの証明について、たとえばいま、比表面積径 D_{PS1} , D_{PS2} , D_{PS3} [m]の粒子が1個ずつあるとする。これらの調和平均径 D_h は、次式で表される。

$$\frac{1}{D_h} = \left(\frac{1}{D_{PS1}} + \frac{1}{D_{PS2}} + \frac{1}{D_{PS3}} \right) / 3 \quad \dots(2.5.1.4)$$

いずれも同じ粒子形状であることを仮定すると、次式となる。

$$\frac{\phi}{D_h} = \left(\frac{\phi}{D_{PS1}} + \frac{\phi}{D_{PS2}} + \frac{\phi}{D_{PS3}} \right) / 3 \quad \dots(2.5.1.5)$$

上式の各項は、粒子の比表面積に他ならない。

$$S_{vh} = \frac{S_{V1} + S_{V2} + S_{V3}}{3} \quad \dots(2.5.1.6)$$

したがって、粒子形状が等しい条件下では、各項の形状係数が消去されることから、調和平均径がそのまま平均比表面積を表すことが理解される。このことは、比表面積径が比表面積の逆数になっていることに基づく。

調和平均の利用例としては、速度の平均がある。いま、新大北門から600 m先のうめこまちまで徒歩で出かけるものとする。行きは分速150 m、帰りは3限に授業があるため分速300 mで北門まで戻ったとする。行きと帰りの平均分速は何 m だろうか。算術平均で $(150+300)/2=225 \text{ m/分}$ とやってしまうと間違

いである。所要時間について、行きは $600/150=4$ 分、帰りは $600/300=2$ 分かかる。したがって、往復 1200 m を計 6 分で移動することになるので、 $1200/6=200$ m/分が正しい。この値は、行きと帰りの分速の調和平均を取ることによって求めることができる。これは、速度の単位の分子である距離が基準値(一定値)となっているために起こる。このように、分子の単位が一定となっている場合の平均は、調和平均となる。ここで、分速の代わりに「1 m 進むのにかかる時間」[分/m]を用いる。この場合は、基準値が分母にくるので算術平均を取ることになる。すなわち、 $\{(1/150)+(1/300)\}/2=1/200=0.005$ 分/m となり、これは上で述べた往復 1200 m の平均分速 200 m/分の逆数に等しいから、算術平均でよいことになる。[文献 7]

2.5.2 加重平均径

加重平均径(weighted average diameter)は、**重み付き平均径**とも呼ばれ、第 i 番目の粒子径範囲 ΔD_i における代表粒子径 D_i に重みを乗じた量の総和で表される。重みとは、粒子数 n_i をもとに、個数、長さ、面積、体積(質量)の割合を表現したものである。粒子径範囲と代表粒子径の決め方は任意であり、粒子径分布の章で述べた通りである。重みと加重平均径の定義式を下表に整理する。いずれも重みに粒子径 D_i を乗じた式の総和で表現されている。**個数平均径 $D_{1,0}$** は、おおむね数十 μm 以下の微粒子の場合に用いることが多い。**長さ平均径 $D_{2,1}$** は、アスペクト比の大きい針状粒子の場合に用いることがある。長さ $n_i D_i$ の意味について、代表粒子径 D_i のものが n_i 個ある場合、これを横一列に並べると、その全長が代表長さ $n_i x_i$ になる、ということである。各粒子径範囲における代表径 D_1, D_2, \dots の全長の総和は、 $\sum n_i D_i$ で表される。**面積平均径 $D_{3,2}$** は、投影径を解析する場合に用いることが多い。**体積平均径 $D_{4,3}$** は、おおむね数百 μm 以上の粗大粒子の場合に用いることが多い。なお、 D の添え字の番号は、0(個数)、1(長さ)、2(面積)、3(体積または質量)を表す。

顕微鏡観察による投影像をもとに粒子群のフェレー径を測定し、任意の粒子径範囲ごとの粒子数と加重平均径を解析した結果を下表に示す。個数平均径であれば、粒子数割合を乗じるので、表中のデータと照らし合わせて、妥当な計算結果と言える。一方、体積平均径であれば、粒子数に比して粒子体積、すなわち粒子径の 3 乗に比例する部分の影響が大きくなることを考慮すると、計算結果がより粗大径側に移ることが理解される。

粒子径の基準によって平均径が大きく変わることが分かる。いずれか一方が正しいというのではなく、あくまでその解析方法を選択した中での解にすぎない。粒子径の取り方や測定装置が変わると値は変化する。平均粒子径を報告する際は、第三者が追試できるよう、粒子径の定義や測定法、平均の取り方などの詳細も併せて報告する必要がある。

表 2.5.2.1 加重平均径

基準	個数	長さ	面積	体積
重み	$\frac{n_i}{\sum n_i}$	$\frac{n_i D_i}{\sum n_i D_i}$	$\frac{n_i D_i^2}{\sum n_i D_i^2}$	$\frac{n_i D_i^3}{\sum n_i D_i^3}$
加重平均径	$D_{1,0} = \sum \left(\frac{n_i}{\sum n_i} \cdot D_i \right)$	$D_{2,1} = \sum \left(\frac{n_i D_i}{\sum n_i D_i} \cdot D_i \right)$	$D_{3,2} = \sum \left(\frac{n_i D_i^2}{\sum n_i D_i^2} \cdot D_i \right)$	$D_{4,3} = \sum \left(\frac{n_i D_i^3}{\sum n_i D_i^3} \cdot D_i \right)$
	$D_{1,0} = \frac{\sum n_i D_i}{\sum n_i}$	$D_{2,1} = \frac{\sum n_i D_i^2}{\sum n_i D_i}$	$D_{3,2} = \frac{\sum n_i D_i^3}{\sum n_i D_i^2}$	$D_{4,3} = \frac{\sum n_i D_i^4}{\sum n_i D_i^3}$

表 2.5.2.2 平均粒子径の計算例 [文献 3.8]

ΔD_i [μm]	60~70	50~60	40~50	30~40	20~30	10~20	5~10	0~5
D_i [μm]	65	55	45	35	25	15	7.5	2.5
n_i [-]	87	100	156	660	1750	6200	25600	155000
$n_i D_i$	5655	5500	7020	23100	43750	93000	192000	387500
$n_i D_i^2$	367575	302500	315900	808500	1093750	1395000	1440000	968750
$n_i D_i^3$	23892375	16637500	14215500	28297500	27343750	20925000	10800000	2421875
$n_i D_i^4$	1553004375	915062500	639697500	990412500	683593750	313875000	81000000	6054688
Σn_i	189553							
$\Sigma n_i D_i$	757525							
$\Sigma n_i D_i^2$	6691975							
$\Sigma n_i D_i^3$	144533500							
$\Sigma n_i D_i^4$	5182700313							
$n_i / \Sigma n_i$	0.000458975	0.000527557	0.000822989	0.003481876	0.009232246	0.03270853	0.135054576	0.817713252
$n_i D_i / \Sigma n_i D_i$	0.0074651	0.007260486	0.009267021	0.030494043	0.05775387	0.122768225	0.253456982	0.511534273
$n_i D_i^2 / \Sigma n_i D_i^2$	0.054927731	0.045203397	0.047205795	0.120816351	0.163442033	0.208458639	0.215183111	0.144762944
$n_i D_i^3 / \Sigma n_i D_i^3$	0.165306832	0.115111722	0.098354361	0.19578506	0.189186244	0.144776125	0.074723161	0.016756496
$D_{1,0}$ [μm]	4.00							
$D_{2,1}$ [μm]	8.83							
$D_{3,2}$ [μm]	21.6							
$D_{4,3}$ [μm]	35.8							

$$\text{(個数平均径)} \quad D_{1,0} = \frac{(87 \times 65) + (100 \times 55) + \dots + (155000 \times 2.5)}{87 + 100 + \dots + 155000} \approx 4.00 \mu\text{m}$$

$$\text{(長さ平均径)} \quad D_{2,1} = \frac{(87 \times 65^2) + (100 \times 55^2) + \dots + (155000 \times 2.5^2)}{(87 \times 65) + (100 \times 55) + \dots + (155000 \times 2.5)} \approx 8.83 \mu\text{m}$$

$$\text{(面積平均径)} \quad D_{3,2} = \frac{(87 \times 65^3) + (100 \times 55^3) + \dots + (155000 \times 2.5^3)}{(87 \times 65^2) + (100 \times 55^2) + \dots + (155000 \times 2.5^2)} \approx 21.6 \mu\text{m}$$

$$\text{(体積平均径)} \quad D_{4,3} = \frac{(87 \times 65^4) + (100 \times 55^4) + \dots + (155000 \times 2.5^4)}{(87 \times 65^3) + (100 \times 55^3) + \dots + (155000 \times 2.5^3)} \approx 35.8 \mu\text{m}$$

2.5.3 球状粒子径

平均体積径(mean volume diameter) $D_{V,av}$ は、いびつな粒子群の平均体積に等しい単一球の粒子径で定義される。粒子群がすべて同じ形状のとき、全粒子の平均体積 V_{av} は、次式で表される。

$$V_{av} = \frac{\sum n_i V_i}{\sum n_i} \quad \dots(2.5.3.1)$$

$$V_{av} = \frac{\sum n_i \phi_V D_i^3}{\sum n_i} \quad \dots(2.5.3.2)$$

上式と等しい体積 V_{av} をもつ単一粒子の粒子径が平均体積径 $D_{V,av}$ であることから、次式が成り立つ。

$$V_{av} = \phi_V D_{V,av}^3 \quad \dots(2.5.3.3)$$

上式に代入すると、平均体積径 $D_{V,av}$ を得る。

$$\phi_V D_{V,av}^3 = \frac{\sum n_i \phi_V D_i^3}{\sum n_i} \quad \dots(2.5.3.4)$$

$$D_{V,av} = \sqrt[3]{\frac{\sum n_i D_i^3}{\sum n_i}} \quad \cdots(2.5.3.5)$$

平均表面積径(mean surface diameter) $D_{S,av}$ は、いびつな粒子群の平均表面積に等しい単一球の粒子径で定義される。上記と同様の考え方に基づいて導かれる。

$$D_{S,av} = \sqrt{\frac{\sum n_i D_i^2}{\sum n_i}} \quad \cdots(2.5.3.6)$$

【計算例】平均粒子径

代表径 1200 μm の粒子が 3 個、800 μm の粒子が 2 個、400 μm の粒子が 5 個ある。これらを混合した場合の①個数平均径 $D_{1,0}$ [μm]、②長さ平均径 $D_{2,1}$ [μm]、③面積平均径 $D_{3,2}$ [μm]、④体積平均径 $D_{4,3}$ [μm]、⑤平均表面積径 $D_{S,av}$ [μm]、⑥平均体積径 $D_{V,av}$ [μm]を求めよ。(①720 μm , ②889 μm , ③1020 μm , ④1098 μm , ⑤800 μm , ⑥867 μm)

$$\textcircled{1} D_{1,0} = \frac{\sum n_i D_i}{\sum n_i} = \frac{(3)(1200) + (2)(800) + (5)(400)}{(3+2+5)} = \boxed{720 \mu\text{m}}$$

$$\textcircled{2} D_{2,1} = \frac{\sum n_i D_i^2}{\sum n_i D_i} = \frac{(3)(1200)^2 + (2)(800)^2 + (5)(400)^2}{(3)(1200) + (2)(800) + (5)(400)} = 888.8 \mu\text{m} \doteq \boxed{889 \mu\text{m}}$$

$$\textcircled{3} D_{3,2} = \frac{\sum n_i D_i^3}{\sum n_i D_i^2} = \frac{(3)(1200)^3 + (2)(800)^3 + (5)(400)^3}{(3)(1200)^2 + (2)(800)^2 + (5)(400)^2} = \boxed{1020 \mu\text{m}}$$

$$\textcircled{4} D_{4,3} = \frac{\sum n_i D_i^4}{\sum n_i D_i^3} = \frac{(3)(1200)^4 + (2)(800)^4 + (5)(400)^4}{(3)(1200)^3 + (2)(800)^3 + (5)(400)^3} = 1098.0 \mu\text{m} \doteq \boxed{1098 \mu\text{m}}$$

$$\textcircled{5} D_{S,av} = \left(\frac{\sum n_i D_i^2}{\sum n_i} \right)^{1/2} = \left[\frac{(3)(1200)^2 + (2)(800)^2 + (5)(400)^2}{(3+2+5)} \right]^{1/2} = \boxed{800 \mu\text{m}}$$

$$\textcircled{6} D_{V,av} = \left(\frac{\sum n_i D_i^3}{\sum n_i} \right)^{1/3} = \left[\frac{(3)(1200)^3 + (2)(800)^3 + (5)(400)^3}{(3+2+5)} \right]^{1/3} = 867.4 \mu\text{m} \doteq \boxed{867 \mu\text{m}}$$

【問題】平均粒子径

代表径 10.0 mm の粒子が 1 個、1.00 mm の粒子が 3 個、0.100 mm の粒子が 6 個ある。これらを混合した場合の①個数平均径 $D_{1,0}$ [mm]、②長さ平均径 $D_{2,1}$ [mm]、③面積平均径 $D_{3,2}$ [mm]、④体積平均径 $D_{4,3}$ [mm]、⑤平均表面積径 $D_{S,av}$ [mm]、⑥平均体積径 $D_{V,av}$ [mm]を求めよ。(①1.36 mm, ②7.58 mm, ③9.73 mm, ④9.97 mm, ⑤3.21 mm, ⑥4.65 mm)

2. 6 空隙率

空隙(げき)率あるいは空間率 ε (porosity)は、粒子充填層の全体積 V_b [m^3]に対する空隙体積 V_e [m^3]の比で定義される。

$$\varepsilon \equiv \frac{V_e}{V_b} \quad \cdots(2.6.1)$$

空隙体積 V_e を直接測定することは難しい。そこで、 V_e を充填層体積 V_b と充填層内の粒子体積 V_p の差($V_b - V_p$)に置き換える。

$$\varepsilon = \frac{V_b - V_p}{V_b} \quad \cdots(2.6.2)$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{V_p}{V_b} \quad \cdots(2.6.3)$$

充填層体積 V_b は、充填層の形状を円柱と仮定すると、充填層の断面積 A [m²] と層高 L [m] を用いて次式で表される。

$$V_b = AL \quad \cdots(2.6.4)$$

粒子体積 V_p は、粒子重量 W_p [kg] と粒子密度 ρ_p [kg/m³] を用いて次式で表される。

$$V_p = \frac{W_p}{\rho_p} \quad \cdots(2.6.5)$$

V_b と V_p の式を ε の式に代入すると、充填層構造の情報が含まれた空隙率を得る。

$$\varepsilon = 1 - \frac{W_p}{\rho_p AL} \quad \cdots(2.6.6)$$

【計算例】空隙率

断面積 3.00 m² の貯槽に粒子密度 2.65 t/m³ の粉体 39.0 t を深さ 20.0 m で充填した。貯槽内の空隙率 ε を求めよ。(0.755)

$$\varepsilon = (V_b - V_p)/V_b = 1 - (V_p/V_b) = 1 - (W_p/\rho_p)/(AL) = 1 - [(39.0 \times 10^3)/(2.65 \times 10^3)]/[(3.00)(20.0)] = 0.75471 \doteq \boxed{0.755}$$

【問題】空隙率

断面積 2.00 cm² の容器に粒子密度 2.65 g/cm³ の粉体 1.30 g を厚さ 8.00 mm で充填した。充填層の空隙率 ε を求めよ。(0.693)

2. 7 比表面積

2.7.1 定義

体積基準の比表面積 S_v [m²/m³] または質量基準の比表面積 S_w [m²/kg] は、次式のように導かれる。

$$S_v = S_p/V_p = (\phi_s D_p^2)/(\phi_s D_p^3) = \phi/D_{ps} \quad \cdots(2.7.1.1)$$

$$S_w = S_p/(\rho_p V_p) = \phi/(\rho_p D_{ps}) \quad \cdots(2.7.1.2)$$

ただし、 D_{ps} は比表面積[m]。

カルマンの形状係数 ϕ_s を用いる場合は、次式で表される。

$$S_v = 6/(\phi_s D_p) \quad \cdots(2.7.1.3)$$

$$S_w = 6/(\phi_s \rho_p D_p) \quad \cdots(2.7.1.4)$$

粒子充填層体積基準の比表面積 S_b [m²/m³-bed] は、次式のように導かれる。

$$S_b = S_v[V_b(1-\varepsilon)/V_b] = S_v(1-\varepsilon) \quad \cdots(2.7.1.5)$$

ただし、 ε は空隙率[-]。

【計算例】比表面積

粒子密度 5.00 t/m^3 、比表面積形状係数 6.00 、比表面積径 $100 \mu\text{m}$ の粉体を貯槽に充填したところ、貯槽内の空隙率は 0.500 であった。このとき、①体積基準の比表面積 $S_v [\text{m}^2/\text{m}^3]$ 、②質量基準の比表面積 $S_w [\text{m}^2/\text{kg}]$ 、③充填層体積基準の比表面積 $S_b [\text{m}^2/\text{m}^3\text{-bed}]$ を求めよ。(① $6.00 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 、② $12.0 \text{ m}^2/\text{kg}$ 、③ $1.20 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{m}^3$)

$$\textcircled{1} S_v = \phi / D_{ps} = 6.00 / (100 \times 10^{-6}) = \boxed{6.00 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{m}^3}$$

$$\textcircled{2} S_w = S_v / \rho_p = (6.00 \times 10^4) / (5.00 \times 10^3) = \boxed{12.0 \text{ m}^2/\text{kg}}$$

$$\textcircled{3} S_b = S_v (1 - \varepsilon) = (6.00 \times 10^4) (1 - 0.500) = \boxed{1.20 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{m}^3}$$

【問題】比表面積

粒子密度 2650 kg/m^3 、比表面積形状係数 5.30 、比表面積径 1.00 mm の粉体を容器に充填したところ、充填層の空隙率は 0.650 であった。①体積基準の比表面積 $S_v [\text{m}^2/\text{m}^3]$ 、②質量基準の比表面積 $S_w [\text{m}^2/\text{kg}]$ 、③充填層体積基準の比表面積 $S_b [\text{m}^2/\text{m}^3\text{-bed}]$ を求めよ。(① $5300 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 、② $2.00 \text{ m}^2/\text{kg}$ 、③ $1855 \text{ m}^2/\text{m}^3$)

2.7.2 比表面積の測定法

①透過法 粉体層内を流体が流れる現象を透過という。粉体層を構築している試料粉体の体積基準比表面積 $S_v [\text{m}^2/\text{m}^3]$ は、次のコゼニー・カルマンの式(Kozeny-Carman's equation)で与えられる。

$$S_v = \sqrt{\frac{\Delta p \varepsilon^3}{5 \mu u L (1 - \varepsilon)^2}} \quad \cdots(2.7.2.1)$$

$$u = \frac{V}{At} \quad \cdots(2.7.2.2)$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{W_p}{\rho_p AL} \quad \cdots(2.7.2.3)$$

ただし、 A は粉体層の断面積 $[\text{m}^2]$ 、 L は粉体層厚み $[\text{m}]$ 、 Δp は圧力損失 $[\text{Pa}]$ 、 t は透過時間 $[\text{s}]$ 、 V は流体体積 $[\text{m}^3]$ 、 W_p は試料粉体の質量 $[\text{kg}]$ 、 ε は空隙率 $[-]$ 、 μ は流体粘度 $[\text{Pa}\cdot\text{s}]$ 、 ρ_p は粒子密度 $[\text{kg}/\text{m}^3]$ 。

断面積 A や厚み L が分かっている試料粉体層に体積 V の流体を圧力損失 Δp で流して透過時間 t を測定すると比表面積 S_v を求めることができる。

【計算例】比表面積の測定法(透過法)

断面積 1.00 cm^2 の空気透過用の容器に、粒子密度 5.00 g/cm^3 の球粒子 0.500 g を 1.00 cm の厚さで充填した。いま、 1000 Pa の圧力差で粘度 $18.2 \mu\text{Pa}\cdot\text{s}$ の空気を 24.0 cm^3 透過させたとき、透過時間は 8.00 秒であった。①体積基準比表面積 $S_v [\text{m}^2/\text{m}^3]$ 、②比表面積径 $D_{ps} [\mu\text{m}]$ を求めよ。ただし、粒子充填層内の流動状態は層流であるものとする。(① $1.63 \times 10^6 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 、② $3.67 \mu\text{m}$)

$$\textcircled{1} \varepsilon = 1 - W_p / (\rho_p AL) = 1 - [(0.500 \times 10^{-3}) / \{(5.00 \times 10^3)(1.00 \times 10^{-4})(1.00 \times 10^{-2})\}] = 0.900$$

$$Q = V/t = 24.0/8.00 = 3.00 \text{ cm}^3/\text{s} = 3.00 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$$

$$u = Q/A = 3.00/1.00 = 3.00 \text{ cm/s} = 3.00 \times 10^{-2} \text{ m/s}$$

$$S_v = [\Delta P \varepsilon^3 / \{k L \mu u (1 - \varepsilon)^2\}]^{1/2} = [(1000)(0.900)^3 / \{(5)(1.00 \times 10^{-2})(18.2 \times 10^{-6})(3.00 \times 10^{-2})(1 - 0.900)^2\}]^{1/2}$$

$$= 1.6341 \times 10^6 \text{ m}^2/\text{m}^3 \doteq \boxed{1.63 \times 10^6 \text{ m}^2/\text{m}^3}$$

$$\textcircled{2} D_{ps} = \phi / S_v = 6 / (1.6341 \times 10^6) = 3.6717 \times 10^{-6} \text{ m} \doteq \boxed{3.67 \mu\text{m}}$$

【問題】 比表面積の測定法(透過法)

断面積 1.00 cm² の空気透過用の容器に、粒子密度 2.65 g/cm³ の球粒子 0.500 g を 1.00 cm の厚さで充填した。いま、1000 Pa の圧力差で粘度 18.2 μPa・s の空気を 24.0 cm³ 透過させたとき、透過時間は 12.0 秒であった。①体積基準比表面積 S_v [m²/m³]、②比表面積径 D_{ps} [μm] を求めよ。ただし、粒子充填層内の流動状態は層流であるものとする。(① 9.08×10^5 m²/m³, ②6.61 μm)

②吸着法 試料粉体の粒子表面に分子寸法の分かっている不活性ガスを吸着させて、吸着量をもとに質量基準比表面積 S_w [m²/kg] を次式より求める。

$$S_w = \frac{S N_A V_m}{V_0 W_p} \quad \dots(2.7.2.4)$$

ただし、 N_A はアボガドロ数[1/mol]、 S は不活性ガスの分子占有断面積[m²](既知)、 V_0 は標準状態の気体体積[m³/mol](=22.4 L/mol)、 V_m は単分子層吸着量[m³]、 W_p は粒子質量[kg]。

単分子層吸着量 V_m の解析には、多分子層吸着に関する BET の式(BET equation)を用いる。

$$\text{(多点法)} \quad \frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left(\frac{C-1}{V_m C} \right) \frac{P}{P_0} \quad \dots(2.7.2.5)$$

ただし、 C は定数、 P は平衡圧[Pa]、 P_0 は飽和蒸気圧[Pa]、 V は吸着ガスの体積[m³]。

$C \gg 1$ のとき $1/C \approx 0$ 、 $(C-1)/C = 1 - (1/C) \approx 1$ が成り立つことから、上式は次式で表される。

$$\text{(一点法)} \quad \frac{P}{V(P_0 - P)} = \left(\frac{1}{V_m} \right) \frac{P}{P_0} \quad \dots(2.7.2.6)$$

相対圧 P/P_0 に対応する吸着量 V を測定する。上の 2 式のいずれかを用いてプロットし、傾きと切片より単分子層吸着量 V_m を求める。さらには、比表面積 S_w の式に代入する。一点法は、1 回の測定で済むため簡便であるが、信頼性に問題がある場合は多点法が望ましい。

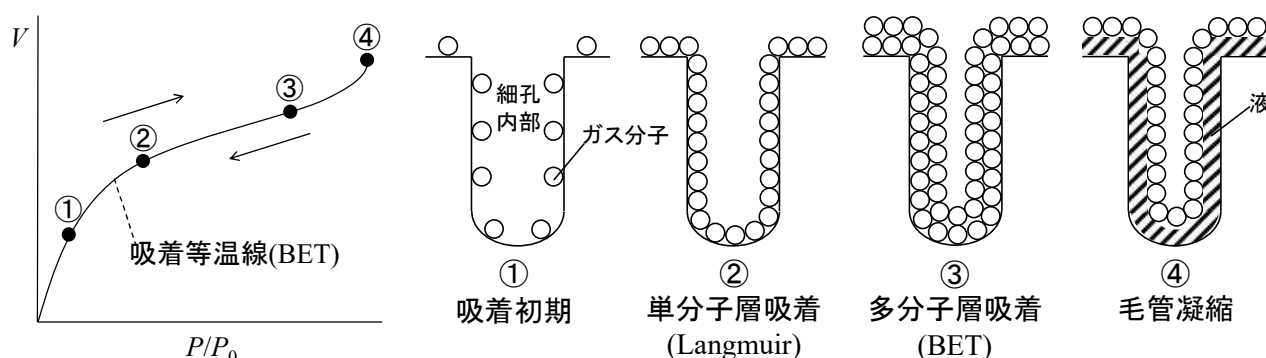


図 2.7.2.1 細孔内の吸着挙動 [文献 9]

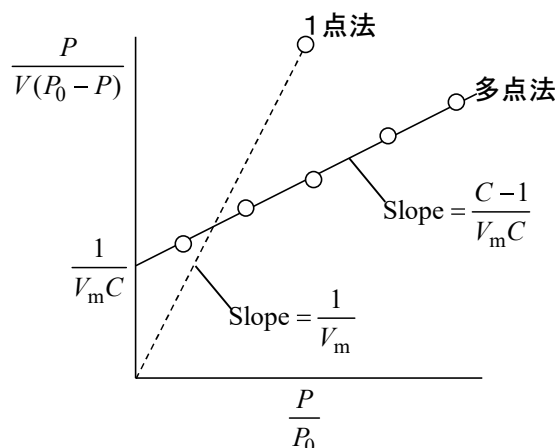


図 2.7.2.2 BET プロットの概略

【計算例】比表面積の測定法(吸着法)

球状の活性炭粒子 1.50 g に窒素ガスを吸着させたところ、下表の結果が得られた。①活性炭の比表面積 S_w [m^2/kg]と②比表面積径 D_{ps} [nm]を BET 式により求めよ。ただし、活性炭の密度 800 kg/m^3 、窒素の飽和蒸気圧 101.33 kPa 、窒素ガスの分子占有断面積 $17.0 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ 、アボガドロ数 6.02×10^{23} とする。(① $3.84 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{kg}$, ② 19.5 nm)

窒素ガスの平衡圧 P [kPa]	8.96	11.87	15.44
窒素ガスの吸着量 V [m^3]	1.230×10^{-4}	1.321×10^{-4}	1.395×10^{-4}
$P/[V(P_0 - P)]$	788.6	1004	1288
P/P_0	0.08842	0.1171	0.1523

$(C-1)/V_m C = 7827$ (傾き)、 $1/(V_m C) = 93.29$ (切片)

$(C-1)(93.29) = 7827$

$C = (7827/93.29) + 1 = 84.89$

$V_m = 1/(93.29)(84.89) = 1.262 \times 10^{-4} \text{ m}^3$

$S_w = S_N A V_m / (V_0 W_p) = (17.0 \times 10^{-20})(6.02 \times 10^{23})(1.262 \times 10^{-4}) / [(22.4 \times 10^{-3})(1.50 \times 10^{-3})] = 3.8438 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{kg}$
 $\doteq 3.84 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{kg}$

$D_{ps} = 6/(\rho_p S_w) = 6/[(800)(3.8438 \times 10^5)] = 1.9511 \times 10^{-8} \text{ m} \doteq 19.5 \text{ nm}$

2. 8 濡れ性

2.8.1 接触角と界面張力

科学的な意味での「濡れる」・「濡れない」とは、気液固界面における親和性(なじみやすさ)の良し悪しを表す。たとえば、雨合羽(あまがっぱ)の素材は、雨水を弾く撥水性のものである。この場合は、水に対する雨合羽の親和性が低い、すなわち濡れにくい方が望ましいということになる。一方、新聞紙の場合は、インキが紙面にしっかりとしみこんで、印字がかすまないことである。この場合は、紙に対するインキの親和性が高い、すなわち濡れやすい方が望ましいということになる。**濡れ(wetting)**の定量的な指標は、**接触角(contact angle)** θ で与えられる。完全に濡れる場合は接触角 0° 、まったく濡れない場合は 180° となる。

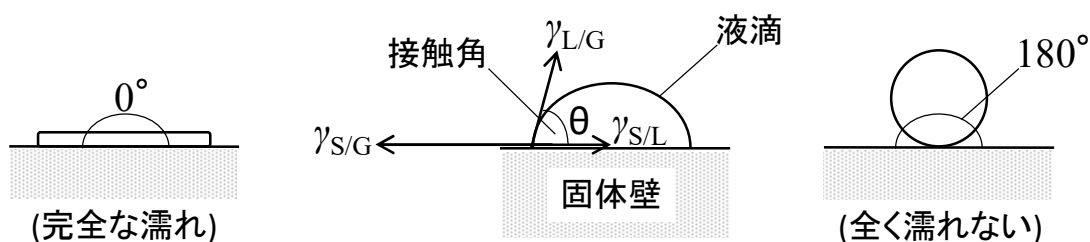


図 2.8.1.1 接触角の説明図

いま、ある固体壁に液体を1滴垂らしたとする。このときの接触角 θ は、気液固間の3種の界面張力 γ [N/m] または [J/m²] のバランスで決まる。これら界面張力のつり合い式をヤングの式(Young's equation)という。

$$\gamma_{S/G} = \gamma_{L/G} \cos \theta + \gamma_{S/L} \quad \dots(2.8.1.1)$$

$$\theta = \cos^{-1} \left(\frac{\gamma_{S/G} - \gamma_{S/L}}{\gamma_{L/G}} \right) \quad \dots(2.8.1.2)$$

ただし、添え字 S/G は気固間、L/G は気液間、S/L は固液間。

それぞれの界面張力は、気液固相の条件によって異なり、これらの組み合わせで接触角が決まる。そうすることで、種々の物質間に対する親和性を定量的に評価することができる。

界面張力(surface tension) γ [N/m] または [J/m²] とは、界面を広げるのに必要なエネルギーのことである。石鹼水に浸した幅 l [m] の金属棒をゆっくり上げると液膜が生成する。液膜、すなわち気液界面は、縮もうとする。これは、液膜にとって、界面が生成しない方が熱力学的に安定だからである。界面が縮もうとする力 $2l\gamma$ [N] に抗して距離 dx [m] だけ広げるのに必要な仕事 dw [N·m] は、次式で表される。

$$dw = 2l\gamma dx \quad \dots(2.8.1.3)$$

上式において、2を乗じるのは、液膜の表と裏の両面を考慮するためである。

膜面積 A [m²] を用いると、界面張力 γ は次式で表される。

$$\gamma = \frac{dw}{dA} \quad \dots(2.8.1.4)$$

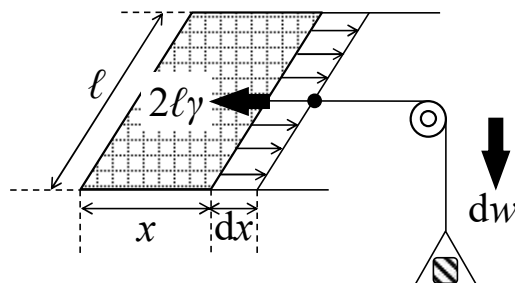


図 2.8.1.2 界面張力の説明図 [文献 10]

2.8.2 毛管上昇

毛細管を液体の中に差し込むと、液体と毛細管壁の親和性が良好であれば、液は管壁をよく濡らして

毛細管内を上昇する。液体の密度を ρ_f [kg/m³]、毛細管の半径を r [m]、内径の周長を S [m] とすると、液柱の重量 W [kg] と界面張力のつり合いより毛管上昇高さ h [m] が導かれる。

$$W = (\gamma \cos \theta) S \quad \cdots (2.8.2.1)$$

$$\pi r^2 h \rho_f g = 2 \pi r \gamma \cos \theta \quad \cdots (2.8.2.2)$$

$$h = \frac{2 \gamma \cos \theta}{r \rho_f g} \quad \cdots (2.8.2.3)$$

この値が大きい程、管壁に対する液の親和性が高いことを意味する。

粉体の場合は、毛細管の底面を布や網で覆って粉体を充填したものを液面に浸す。液体は、界面張力によって粒子間隙を通して吸い上げられ、圧力損失 Δp [Pa] を生じる。

$$\pi r^2 \Delta p = 2 \pi r \gamma \cos \theta \quad \cdots (2.8.2.4)$$

上式の Δp は、粒子間隙を仮想的な直円管流路とみなすと、円管内流動における圧力損失 Δp に相当する。この損失分は、粉体層内の流れを層流と仮定すると、次のハーゲン・ポアズイユ式(Hagen-Poiseuille's equation)で表される。

$$\Delta p = \frac{8 \mu h Q}{\pi r^4} \quad \cdots (2.8.2.5)$$

上式を式(2.8.2.4)に代入すると、毛管上昇高さ h [m] を得る。

$$\pi r^2 \left(\frac{8 \mu h Q}{\pi r^4} \right) = 2 \pi r \gamma \cos \theta \quad \cdots (2.8.2.6)$$

$$h = \frac{\pi r^3 \gamma \cos \theta}{4 \mu Q} \quad \cdots (2.8.2.7)$$

$$h = \frac{r \gamma \cos \theta}{4 \mu (Q / \pi r^2)} \quad \cdots (2.8.2.8)$$

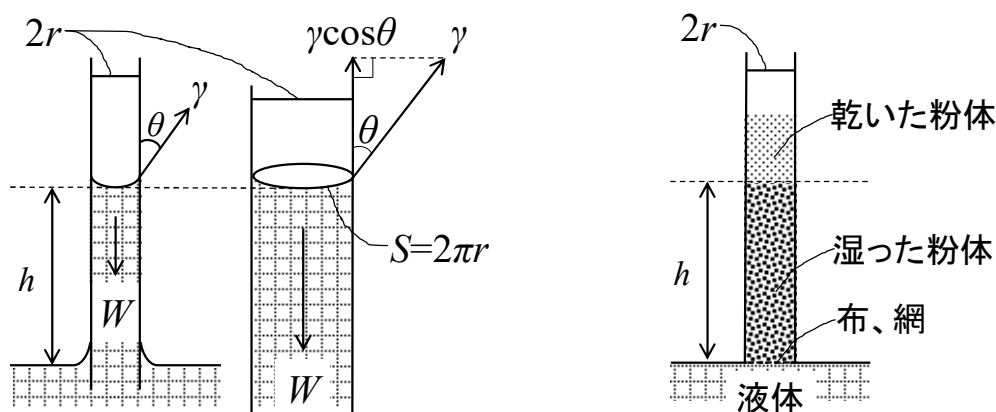
$$h = \frac{r \gamma \cos \theta}{4 \mu \bar{u}} \quad \cdots (2.8.2.9)$$

$$h = \frac{r \gamma \cos \theta}{4 \mu (h/t)} \quad \cdots (2.8.2.10)$$

$$h = \sqrt{\frac{r \gamma \cos \theta}{2 \mu} t} \quad \cdots (2.8.2.11)$$

上式は、印刷分野におけるインキの紙への浸透速度を表すルーカス・ウォッシュバーンの式(Lucas-Washburn's equation)として知られている。(h は浸透深さ。時間 t で割れば速度になる。)

接触角の解析方法について、界面張力 γ が既知、かつ粉体を完全に濡らす液体($\cos \theta = 1$ 、エタノールなど)を用いて h と t の相関を取ると、毛細管半径 r が分かる。この r を上式に代入しておき、調査対象の液体(γ は既知)に変更して h と t の相関を取ると、接触角 θ が求まる。



(左) 図 2.8.2.1 液体の毛管上昇

(右) 図 2.8.2.2 粉体を介した毛管上昇

参考文献

- [1] 椿淳一郎, 鈴木道隆, 神田良照; 入門 粒子・粉体工学 改訂 2 版, 日刊工業新聞社(2016), p.6
- [2] 粉体工学研究会編; 粉体粒度測定法, 養賢堂(1965), p.2
- [3] 三輪茂雄; 粉体工学通論, 日刊工業新聞社(1981), p.6
- [4] J.W. Mullin; Crystallization 4th Ed., Butterworth-Heinemann (2001), pp.78-85
- [5] 粉体工学会編; 粉体の基礎物性(粉体工学叢書 1), 日刊工業新聞社(2005), 1.2.1 章
- [6] 今木精康; 粉体工学演習, コロナ社(1987), p.12
- [7] 張興和; 平均の意味と正確な計算方法に関する浅見, 旭川大学経済学部紀要 **73**, (2014)1-14
- [8] 三輪茂雄; 粉粒体工学, 朝倉書店(1972), p.104
- [9] 島津製作所編; 粉博士のやさしい粉講座(中級コース 2)
<https://www.an.shimadzu.co.jp/powder/lecture/middle/m02.htm>(2020年4月7日閲覧)
- [10] 北原文雄; 界面・コロイド化学の基礎, 講談社サイエンティフィック(1994), p.10